

Untersuchungen mit einer Vakuum-Tunnelodiode

Dissertation der Fakultät
für Physik
der Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von

Leander Arnold
aus Weingarten

München, 30.1.1986



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555225_0029

Untersuchungen mit einer Vakuum-Tunnelodiode

Dissertation der Fakultät
für Physik
der Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von

Leander Arnold
aus Weingarten

München, 30.1.1986

Die gewählte Jury, bestehend aus dem Vorsitzenden, dem
Präsidenten der Universität und dem Dekan der Fakultät, hat
sich am 1. April 1986 in der Sitzung des Prüfungsausschusses
zusammengefasst. Der Vorsitzende hat die Aufgabe gestellt, die
Prüfungsausschüsse der Fakultäten zu informieren und die
Prüfungsausschüsse der Fakultäten zu unterstützen. Die Prüfungsausschüsse
sind verpflichtet, die Prüfungsausschüsse der Fakultäten zu unterstützen
und die Prüfungsausschüsse der Fakultäten zu unterstützen.

Es wurde die Entscheidung getroffen, die Prüfungsausschüsse
der Fakultäten zu unterstützen. Die Prüfungsausschüsse der Fakultäten
sind verpflichtet, die Prüfungsausschüsse der Fakultäten zu unterstützen
und die Prüfungsausschüsse der Fakultäten zu unterstützen.

Am Anfang der Sitzung wurde die Entscheidung getroffen, die
Prüfungsausschüsse der Fakultäten zu unterstützen. Die Prüfungsausschüsse
der Fakultäten sind verpflichtet, die Prüfungsausschüsse der Fakultäten
zu unterstützen und die Prüfungsausschüsse der Fakultäten zu unterstützen.
Die Prüfungsausschüsse der Fakultäten sind verpflichtet, die Prüfungsausschüsse
der Fakultäten zu unterstützen und die Prüfungsausschüsse der Fakultäten
zu unterstützen. Die Prüfungsausschüsse der Fakultäten sind verpflichtet,
die Prüfungsausschüsse der Fakultäten zu unterstützen und die Prüfungsausschüsse
der Fakultäten zu unterstützen.

1. Gutachter: Prof. Dr. H. Walther

2. Gutachter: Prof. Dr. G. Ertl

Tag der mündlichen Prüfung: 9. Mai 1986

Zusammenfassung

Eine geometrische Anordnung, bei der eine Metallspitze wenige Angström von einer Metalloberfläche durch Vakuum getrennt ist, wird Metall-Vakuum-Metalldiode (MVM-Diode) genannt. Ausgangspunkt für die vorliegende Arbeit war auf der einen Seite die Entwicklung des Rastertunnelmikroskops, das eine solche MVM-Diode verwendet, und auf der anderen Seite die erfolgreichen Experimente zum Mischen von Laserfrequenzen mit Punktkontaktdioden bis in den sichtbaren Spektralbereich.

Es wurde ein Rastertunnelmikroskop in einer Ultrahochvakuum-Apparatur aufgebaut, die es zusätzlich erlaubte, Laserstrahlung in die Spitze einzukoppeln und Moleküle auf der Metalloberfläche zu adsorbieren.

Am Anfang der Experimente wurde die MVM-Diode durch die Aufnahme von Strom-Abstands- und Abstands-Spannungskennlinien charakterisiert. Die Abstands-Spannungskennlinie zeigt in einem Bereich der Vorspannung, der als der Beginn des Fowler-Nordheim-Tunnelns bezeichnet wird, Resonanzen, welche als Interferenzen der hin- und rücklaufenden Elektronenwellen gedeutet werden. Diese Resonanzen, die bereits von anderen Autoren gefunden wurden, konnten mit den vorliegenden theoretischen Vorhersagen verglichen werden.

Erstmals wurde Laserlicht in eine solche MVM-Diode eingekoppelt. Dabei wirkt der vordere Teil der Wolframspitze aufgrund seiner Abmessung für das eingestrahlte Infrarotlicht wie eine Langdrahtantenne und koppelt die Laserleistung mit einer für seine Geometrie typischen Richtcharakteristik ein. Die Abhängigkeit des Einkoppelsignals von Einstrahlwinkel und Polarisation wurden mit einem CO_2 -Laser ausgemessen. Die Einkopplung in die MVM-Diode ist dann maximal, wenn der Laserstrahl unter kleinem Winkel zur Spitze eingestrahlt wird, wobei das elektrische

Feld in der von Spitze und Laserstrahl aufgespannten Ebene liegt. Die effektive Antennenlänge beträgt etwa das Zehnfache der Wellenlänge.

Das Einbringen von Molekülen in die MVM-Diode ändert den Potentialverlauf. Die Aufzeichnung des Lasersignals in Abhängigkeit von der Bedeckung oder - genauer - von der Austrittsarbeit ermöglicht es, nähere Aussagen über seinen Ursprung zu machen. So kommt ein Anteil durch das Gleichrichten des Laserfeldes zustande, und der andere durch die Verringerung des Abstands der Wolframspitze zur Metalloberfläche infolge Erwärmung.

Die Schwingungsmoden von adsorbierten Molekülen können durch das Wechselfeld an der Spitze angeregt werden, das durch die Lasereinkopplung entsteht. Der Tunnelstrom ist nun seinerseits davon abhängig, ob die Moleküle angeregt werden oder nicht. Ist die Laserstrahlung nämlich in Resonanz mit einer Schwingungsmode der adsorbierten Moleküle, so ändert sich (1) die Austrittsarbeit der Elektronen, da eine Schwingungsanregung auch eine Umlagerung der Elektronenkonfiguration im Molekül bewirkt; (2) der effektive Abstand der Wolframspitze zur Oberfläche durch den anharmonischen Schwingungsterm und die nicht-lineare Strom-Abstandskennlinie; und (3) die Temperatur in der Tunnelregion durch die Relaxation der Moleküle. Alle drei Effekte führen zu einer Erhöhung des Tunnelstroms, wenn die Laserfrequenz in Resonanz ist. Dieser resonante Effekt kann zum gegenwärtigen Zeitpunkt noch nicht klar abgetrennt werden.

Die adsorbierten Moleküle können außer durch das eingekoppelte Laserfeld auch durch die Elektronen des Tunnelstroms resonant zu Schwingungen angeregt werden. Durch Variation der Diodenspannung, d.h. der Elektronenenergie, lassen sich dann inelastische Tunnelspektren erhalten. Diese Spektren werden durch die speziellen Bedingungen in der Diode jedoch erheblich beeinflusst. Die Energiever-

teilung der tunnelnden Elektronen verbreitert die Resonanzlinien beträchtlich. Weiter kann das starke elektrische Feld in der Diode die Lage der Moleküle zur Oberfläche verändern, sie polarisieren, oder sogar dissoziieren. Die hohe Konzentration des Stromflusses in der MVM-Diode kann dazu führen, daß nur Teile eines größeren Moleküls angeregt werden. So hat die gefundene Resonanzkurve eine große Breite, und die Lage driftete während der Beobachtung. Aus diesen Gründen ist eine Zuordnung zu den Schwingungsmoden der Gasphase nicht möglich.

Die Untersuchungen wurden an der asymmetrischen Ringmode von Pyridin durchgeführt, das auf einer Iridium-Einkristalloberfläche adsorbiert war.

Inhaltsverzeichnis

Seite

I.	Einleitung	1
II.	Die Tunneldiode	
	Einleitung	5
II.1	Tunnelstromdichte.	8
II.2	Bildpotential, Austausch- und Korrelationsenergie.	12
II.3	Abstand, Radius, Feldstärke.	14
II.4	Resonantes Tunneln	17
II.5	Erwärmung der Spitze	19
II.6	Grenzfrequenz, Tunneln eines Wellenpakets	21
III.	Einkopplung des Lasers in die MVM-Diode	
	Einleitung	23
III.1	Die Tunneldiode als Antenne.	25
III.2	Gleichrichtung	28
III.3	Thermische Effekte	31
IV.	Das Adsorbatsystem	
	Einleitung	35
IV.1	Austrittsarbeit.	36
IV.2	Austrittsarbeit und Lasersignal.	37
IV.3	Spektroskopie an adsorbiertem Pyridin. .	38
IV.4	Spektroskopie mit der MVM-Diode.	43
V.	Apparatur	
	Überblick.	45
V.1	Tunneldiode.	48
V.2	Aufhängung der MVM-Diode, Einkopplung des CO ₂ -Lasers	52
V.3	Der Meß- und Regelkreis.	53
V.4	Die Vakuumapparatur.	57
V.5	Das Lasersystem.	57
VI.	Messungen.	61
VI.1	Charakterisierung der Tunnel-Diode . . .	61
VI.2	Einkopplung des CO ₂ -Lasers in die MVM-Diode.	67
VI.3	Untersuchungen an adsorbiertem Pyridin .	73

VII. Schlußbemerkung.	83
Literaturverzeichnis	85
Geräteliste zu Kapitel V	89

I. Einleitung

Die Oberflächenphysik hat sich in den vergangenen Jahrzehnten rapide fortentwickelt. Dieser Fortschritt rührt teilweise daher, daß neue experimentelle Techniken gefunden wurden, mit denen die Eigenschaften von Oberflächen und Adsorbaten sowohl hinsichtlich ihrer Anregungsstruktur, als auch orts aufgelöst untersucht werden können.

Eine solche Entwicklung ist das Rastertunnelmikroskop /1/, welches erstmals die Untersuchung der Topographie von ebenen, leitenden Festkörperoberflächen mit atomarer Auflösung im Realraum ermöglicht. Beim Rastertunnelmikroskop fließt ein Tunnelstrom zwischen einer in allen drei Raumrichtungen beweglichen Wolframspitze und der zu untersuchenden Festkörperoberfläche. Der Festkörper kann ein Halbleiter sein oder ein Metall. Eine solche Anordnung kann man als Tunnel diode oder eingeschränkt als Metall-Vakuum-Metall diode (MVM-Diode) bezeichnen. Da die Spitze nur durch eine wenige Ångström weite Vakuum lücke von der Oberfläche getrennt ist, muß die Einheit sehr stark von Schall und Erschütterungen des Labors isoliert werden. Diese Maßnahmen reichen jedoch noch nicht vollständig aus, um die Spitze vor einem Berühren der Oberfläche und vor einer Zerstörung zu schützen. Deshalb muß der Abstand der Spitze zur Oberfläche zusätzlich noch elektronisch auf einen konstanten Wert geregelt werden. Als Regelgröße für die Abstandsregelung dient dabei der Tunnelstrom, der bei konstanter, niedriger Diodenspannung exponentiell vom Abstand abhängt.

Bei der Interpretation des mit dem Rastertunnelmikroskop erhaltenen Oberflächenreliefs werden Kenntnisse über die verwendeten Materialien sowie deren elektronische Struktur vorausgesetzt.

Eine zustandsselektive Präparation der Oberfläche durch die Anregung mit Photonen würde dieser Methode eine neue Dimension eröffnen. Dazu muß eine schmalbandige Strahlung in die Tunnelregion eingekoppelt werden.

Für die ähnlich aufgebauten Punktkontaktdioden ist die Einkopplung von Laserstrahlung verschiedener Wellenlängen bereits intensiv untersucht worden /2/. Punktkontaktdioden bestehen aus einer feinen Wolframspitze, die mechanisch auf eine polierte Metalloberfläche aufgesetzt wird /3/. Die Elektronen tunneln durch eine Oxidschicht, die als Dielektrikum zwischen den beiden Metallen gebildet wird.

Für einen Infrarotlaser wirken die MVM- und die Punktkontaktdiode wie Langdrahtantennen mit Reflektor. Dabei werden die Wellen an der Oberfläche der Wolframspitze bis in die Tunnelregion geführt. Die Einkopplung des Laserstrahls in die Antenne ist abhängig von Polarisierung und Einstrahlwinkel. Diese Dioden haben wegen der geringen Ausdehnung der Tunnelregion eine Grenzfrequenz, die wesentlich über 30 THz liegt. Wegen der Nichtlinearität der Kennlinie werden bei der Einkopplung von elektromagnetischen Wellen unterhalb der Grenzfrequenz sowohl Summen- und Differenzfrequenzen, als auch eine Gleichstromkomponente erzeugt.

Die gleichgerichtete Komponente dient dabei zum Nachweis der Laserstrahlung. Die Erzeugung der höheren Harmonischen und die Differenzfrequenzbildung wird bei der Absolutmessung von Laserfrequenzen ausgenutzt /4/. Die bei diesen Messungen erzielte hohe Genauigkeit führte zu wichtigen Anwendungen in der Metrologie, d.h. bei der Bestimmung von physikalischen Grundkonstanten, wie der Lichtgeschwindigkeit und der Rydbergkonstanten und bei der Präzisionsspektroskopie. Jedoch sind gegenwärtig die elementaren Prozesse in der Tunnelregion der Punktkontaktdioden noch nicht völlig aufgeklärt /5/. Die MVM-Diode kann dazu wichtige Beiträge liefern, da sie eine wesentlich einfachere Geometrie hat.

In der vorliegenden Arbeit wurde eine MVM-Diode aufgebaut und durch Messungen charakterisiert. Sie zeigt für niedrige Vorspannung eine exponentielle Abhängigkeit des Tunnelstroms vom Abstand der Spitze zur Oberfläche.

Erhöht man die Vorspannung an der MVM-Diode über die Austrittsarbeit der Elektronen hinweg, so treten bei konstant gehaltenem Tunnelstrom Resonanzen in der Abstands-Spannungskennlinie auf /6/. Die Elektronen der einen Elektrode haben dann nämlich auf einem Teil ihrer Strecke durchs Vakuum eine Energie, die höher ist als die dortige Tunnelbarriere. Als freie Teilchen werden sie teilweise vom Potentialwall an der Oberfläche der Gegenelektrode zurückgestreut und interferieren mit den ankommenden Elektronen. Die Resonanzen wurden ausgemessen und mit den für Tunnelstrom-Kennlinien in Sandwich-Schichten aufgestellten Vorhersagen von Gundlach /7/ verglichen. Dieser Bereich des resonanten Tunnelns markiert zugleich den Übergang zur Feldemission, die durch die Fowler-Nordheim-Gleichung /8/ beschrieben wird.

Die MVM-Diode ist für die Experimente in eine Ultrahochvakuumapparatur eingebaut, da sich nur so definierte Oberflächen präparieren lassen. Werden auf die sauberen Metalloberflächen Moleküle aufgebracht, so ändert sich die Austrittsarbeit /11/ für die Elektronen und somit auch der Tunnelstrom /12/.

Bisher existieren nur wenige Untersuchungen an Adsorbaten mit dem Rastertunnelmikroskop. Eine davon behandelt die Topographie von chemisorbiertem Sauerstoff auf einer Ni(100)-Oberfläche /9/. Eine Identifizierung des Adsorbats ist aber erst durch Aufnahme eines Anregungsspektrums möglich, wie man es durch Änderung der Energie der tunnelnden Elektronen erhalten kann. Eigene Messungen zur Anregung der Schwingungsmoden von Pyridin, das auf einer Ir(111)-Oberfläche adsorbiert war, werden vorgestellt.

Im weiteren Verlauf der Experimente wurde erstmals Laserlicht eines CO₂-Lasers in eine MVM-Diode eingestrahlt. Dabei zeigte sich zum einen eine analoge Richtcharakteristik, wie sie auch bei Punktkontakt-

dioden gefunden wurde /9/, und zum anderen, daß die MVM-Diode als empfindlicher Detektor für den infraroten Laserstrahl wirkt. Das Entstehen des Signals bei der Lasereinstrahlung wurde in Abhängigkeit von der Austrittsarbeit untersucht. Das Signal kann in einen Anteil zerlegt werden, der von der Ausdehnung der Spitze infolge ihrer Aufheizung herrührt und der von der Austrittsarbeit abhängt. Der andere Teil, der durch die Gleichrichtung der Laserstrahlung in der Tunnelndiode zustandekommt, ist unabhängig von der Austrittsarbeit.

Neben der oben genannten Anregung der Schwingungsmoden des adsorbierten Pyridins durch die tunnelnden Elektronen werden auch Experimente vorgestellt, die zum Ziel haben, diese Moden resonant mit der Infrarotstrahlung des CO_2 -Lasers anzuregen. Die Messungen wurden an der ν_8 -Schwingungsmode durchgeführt, die durch Linien des CO_2 -Lasers angeregt werden kann. Das spektrale Anregungsprofil ist gegenüber der Gasphase sehr verbreitert.

II. Die Tunneldiode

Einleitung

Die Funktionsweise der Metall-Vakuum-Metalldiode beruht auf dem Tunneleffekt. Die Leitungselektronen in einem Metall sind wegen ihrer Wellennatur nicht fest an der 'Oberfläche' gebunden. Deshalb sinkt die Elektronendichte an der 'Oberfläche' nicht auf Null, sondern fällt exponentiell nach außen ab /15/. Die Länge des Abfalls beträgt nur wenige Ångström. Sie ist ein Maß für die Barrierenhöhe, die die Elektronen spüren, wenn sie außerhalb der 'Oberfläche' sind.

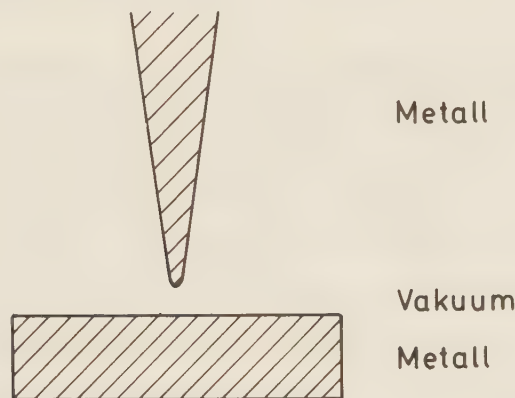


Abb. 1: Metall-Vakuum-Metalldiode

Im folgenden wird die Oberfläche immer als die Lage der äußersten Atome definiert. Bringt man zwei Metalle bis auf wenige Ångström zusammen, so wird die Überlappung der Elektronenwolken so groß, daß durch Anlegen einer kleinen Spannung ein meßbarer Strom zwischen ihnen erzeugt werden kann. Dieser Tunnelstrom, der ein Maß für

die Überlappung der Wellenfunktionen darstellt, hängt nun sehr stark vom Abstand zwischen den beiden Metallen ab. Bei reiner Metalloberfläche ändert er sich um ungefähr einen Faktor 10 pro Ångström.

Die starke Abhängigkeit des Tunnelstroms vom Abstand und von der Austrittsarbeit bildet die Basis für das Rastertunnelmikroskop /1/. Bei diesem ist eine Elektrode als Metallspitze ausgebildet, die auf ein piezoelektrisches Stellelement montiert ist. Dieses erlaubt es, den Tunnelstrom auf einen konstanten Wert zu regeln. Beim Rastern der Spitze über eine elektrisch leitende Probe erhält man aus dem Stellsignal ein atomares Profil der Oberfläche im Realraum. Dieses Arbeitsgebiet befindet sich gegenwärtig in einer starken Expansion /16-22/.

Die laterale Auflösung des Oberflächenprofils von wenigen Ångström wird dadurch erklärt, daß auf der mechanisch oder elektrolytisch präparierten Spitze mit einem Spitzenradius von 0,1 µm noch eine "Mikrospitze" sitzt. Sie wird durch bestimmte Präparationsmethoden während des Betriebs der Tunnelodiode erzeugt. Aus der erzielten lateralen Auflösung des Rastertunnelmikroskops folgt, daß ihr effektiver Krümmungsradius kleiner als 10 Å sein muß. Die Abb. 2 erläutert den Zusammenhang zwischen der Geometrie im atomaren Maßstab und der technischen Verwirklichung.

Betrieibt man die Tunnelodiode bei kleinen Spannungen, so hängt der Strom in exponentieller Weise vom Abstand und von der effektiven Austrittsarbeit ab. Somit kann durch Aufnahme von Strom-Abstands-Kennlinien die effektive Austrittsarbeit bestimmt werden. Dabei ist zu berücksichtigen, daß das Potential an der Oberfläche allmählich in den Vakuumwert übergeht und zusätzlich durch die Bildkraft modifiziert wird.

Für nicht zu kleine Felder hängt der Tunnelstrom auch von der angelegten Spannung in nichtlinearer Weise ab. Dies bildet die Basis für die Detektion und Mischung von in die Diode eingestrahlten elektromagnetischen

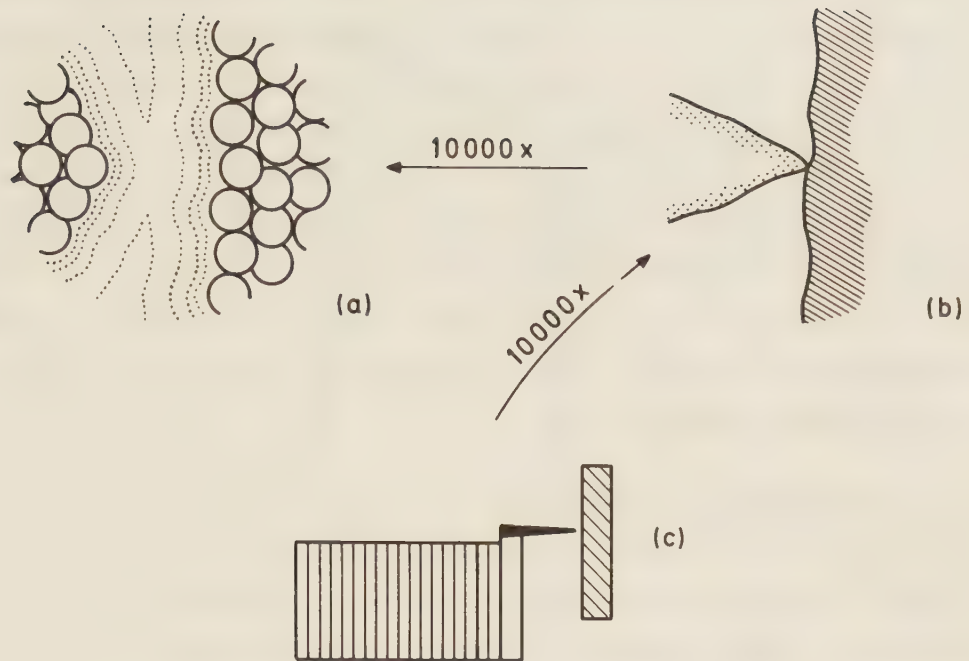


Abb. 2: Geometrie im atomaren Maßstab und makroskopischer Aufbau der Tunneldiode /25/.

(a) zeigt die Mikrospitze (links) und die Oberfläche (rechts) in einer Vergrößerung von 10^8 . Die Kreise stellen Atome dar, die gepunkteten Linien Elektronendichtekonturen.

(b) zeigt die makroskopische Spitze (links) und die Oberfläche (rechts) in einer Vergrößerung von 10^4 .

(c) stellt die Tunneldiode bestehend aus Metallprobe (rechts) und Wolframspitze auf dem piezoelektrischen Stellelement (links) dar.

Wellen, wie das mit Metall-Isolator-Metalldioden vom Mikrowellengebiet bis ins Sichtbare /4/ bereits durchgeführt wird.

Erhöht man die Diodenspannung über die Austrittsarbeit hinaus, so tritt ein neues Phänomen auf: statt eines monotonen Verlaufs zeigt der Tunnelstrom Resonanzen bei bestimmten Werten der angelegten Spannung. Diese Resonanzen /7/ im Tunnelstrom werden dadurch hervorgerufen, daß die über die Barriere hinausreichenden Elektronenwellen an den Grenzflächen teilweise reflektiert werden und miteinander interferieren. Die Aufzeichnung dieses resonanten Tunnelns stellt einen einfachen Fall der Tunnelspektroskopie dar.

Die Resonanzen werden bei zunehmender Vorspannung schnell kleiner. Bei noch höherer Spannung kann die Kennlinie durch die Fowler-Nordheim-Gleichung beschrieben werden; dies ist dann der Bereich der Feldemission /8/.

II.1 Tunnelstromdichte

Im folgenden wird kurz auf die Berechnung der Tunnelstromdichte zwischen zwei idealisierten Metallelektroden, die durch eine dünne Vakuumschicht getrennt sind, eingegangen. Die Elektroden seien eben, homogen und unendlich ausgedehnt. Ihr Potential in Richtung senkrecht zum Stromfluß wird als konstant angesetzt. Dadurch wird die Betrachtung auf eine Dimension reduziert.

Bei einem Metall sind in der Elektronennäherung die Energiezustände der Leitungselektronen nach der Fermi-Dirac-Verteilung besetzt. Danach nehmen die Elektronen beim absoluten Temperaturnullpunkt Energien von Null bis zur Fermienergie an. Die Modifizierung der Verteilung bei Zimmertemperatur ist für die nachfolgenden Betrachtungen unwesentlich.

Bringt man nun zwei Metallelektroden nahe zusammen, so überlappen sich die Elektronenwolken, und ein kurzer Ladungstransport bringt die Fermienergien E_F der beiden Metalle auf dasselbe Niveau. Ein meßbarer Nettostromfluß ist erst dann möglich, wenn die Fermi-niveaus um die Vorspannung V_b gegeneinander verschoben sind.

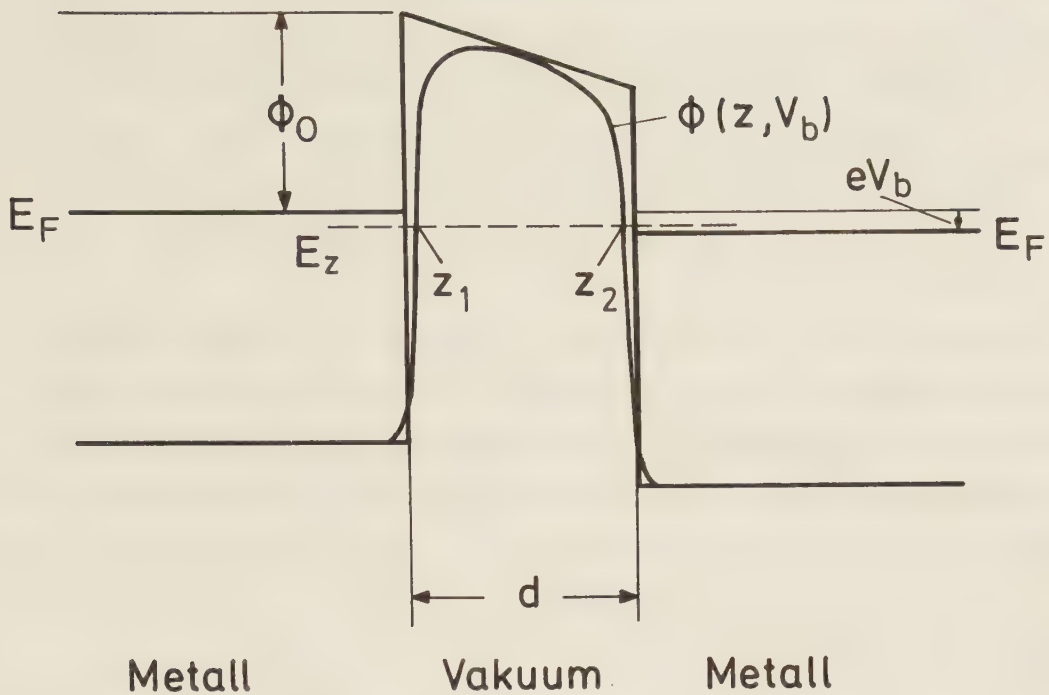


Abb. 3: Potentialverlauf im Tunnelübergang.
Die z -Koordinate verläuft senkrecht zu den Metalloberflächen. ϕ_0 bezeichnet die Austrittsarbeit.

Die Abb. 3 zeigt den Potentialverlauf zwischen den Metallen, wobei ein phänomenologisches Potential $\phi(z, V_b)$ eingeführt ist, welches weitere Beiträge wie Bild-, Austausch- und Korrelationspotential berücksichtigt.

Für ein freies Elektron der kinetischen Energie $E_z = P_z^2/2m$ ist die Tunnelwahrscheinlichkeit P_T durch eine Potentialbarriere $\phi(z, V_b)$ in der WKB-Näherung gegeben durch

$$P_T = \exp \left\{ -2 \left(\hbar \int_{z_1}^{z_2} (2m [\phi(z, V_b) - E_z])^{1/2} dz \right) \right\}, \quad (1)$$

wobei m die Elektronenmasse und z_1 und z_2 die Randpunkte des Gebietes mit $E_z < \phi(z, V_b)$ sind. Um zur Stromdichte zu gelangen, muß zum einen über die Fermi-Dirac-Verteilung der Elektronen im Metall integriert und zum anderen die Differenz der Stromdichten in beiden Richtungen gebildet werden.

Damit wird die Gesamtstromdichte /28/:

$$J = J_0 [\bar{\phi} \exp\{-A(\bar{\phi})^{1/2} \Delta z\} - (\bar{\phi} + eV_b) \exp\{-A(\bar{\phi} + eV_b)^{1/2} \Delta z\}] \quad (2)$$

wobei die effektive Austrittsarbeit $\bar{\phi} = \frac{1}{\Delta z} \int_{z_1}^{z_2} \phi(z, V_b) dz$,

$$J_0 = \frac{e}{h(2\pi\Delta z)^2}, \quad A = \frac{2}{h} \sqrt{2m}, \quad \text{und } \Delta z = z_2 - z_1.$$

Gleichung (2) hat den Vorteil, daß sie auf jede Gestalt der Potentialbarriere angewendet werden kann, wenn diese bekannt ist. Umgekehrt kann aus der Strom-Spannungscharakteristik des Tunnelübergangs die effektive Austrittsarbeit bestimmt werden. In Gl. (2) kann der Ausdruck $J_0 \bar{\phi} \exp(-A(\bar{\phi})^{1/2} \Delta z)$ interpretiert werden als die Stromdichte, die von links nach rechts fließt, und $J_0 (\bar{\phi} + eV_b) \exp(-A(\bar{\phi} + eV_b)^{1/2} \Delta z)$ als Stromdichte in die entgegengesetzte Richtung. Für $V_b = 0$ erhält man den Fall des dynamischen Gleichgewichts, bei dem die Stromdichten in beiden Richtungen übereinstimmen.

Spezialfälle:

a) Niedrige Vorspannung $eV_b \ll \bar{\phi}$; $\Delta z \approx d$

Durch Entwicklung des Exponenten und Vernachlässigung der Terme in V_b^2 und der höheren Ordnungen reduziert sich die Gl. (1) zu:

$$J = 1,5(e/h)^2 (2m\bar{\phi})^{1/2} V_b/d \exp(-A(\bar{\phi})^{1/2} d) \quad (3)$$

Für niedrigere Vorspannung entspricht $\bar{\phi}$ der effektiven Austrittsarbeit bei $V_b = 0$ und ist unabhängig von V_b . Somit gehorcht der Tunnelstrom für sehr kleine Spannungen dem Ohmschen Gesetz.

b) Hohe Vorspannung $eV_b > E_F$

In diesem Fall liegt das Fermi-niveau der rechten Elektrode unter dem unteren Rand des Leitungsbands der linken Elektrode. Somit können keine Elektronen von rechts nach links tunneln, da dort keine unbesetzten Zustände für sie bereitstehen.

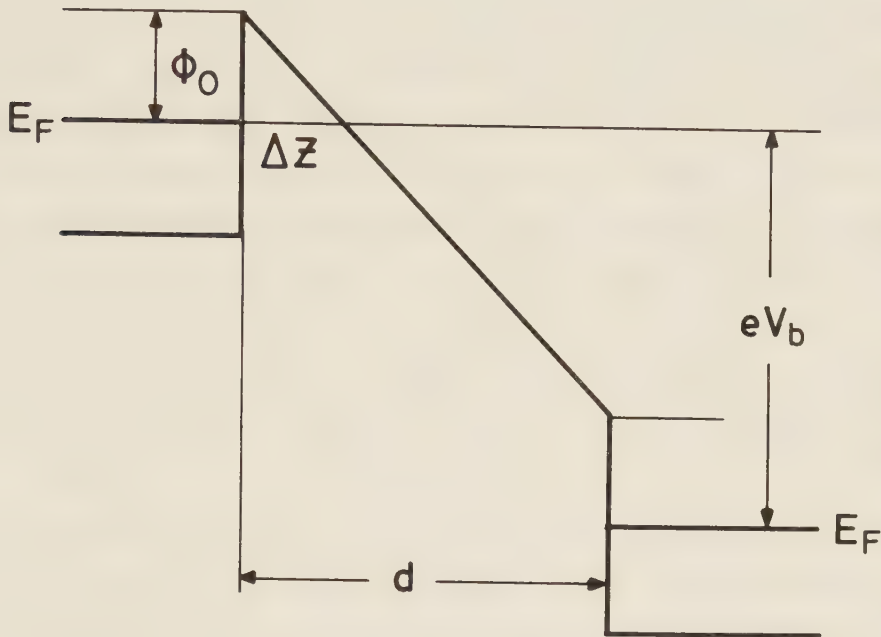


Abb. 4: Potentialverlauf im Tunnelübergang bei hoher Vorspannung

Diese Situation ist analog zur Feldemission von einer Metallelektrode. In Gl. (1) fällt dann der zweite Term weg und mit der Einführung der Relation $\Delta z/\phi_0 = d/eV_b$ und der Feldstärke $F = V_b/d$ erhält man:

$$J = \frac{e^3 F^2}{4\pi^2 h \phi_0} \exp \left\{ - \frac{2}{\hbar e F} (2m)^{1/2} \phi_0^{3/2} \right\}$$

Dies ist die Fowler-Nordheim-Gleichung /8/ für die Feldemission. Durch Auftragung von $\ln J/F^2$ über $1/F$ entsteht die Fowler-Nordheim-Gerade, aus deren Steigung man die Austrittsarbeit entnehmen kann.

II.2 Bildpotential, Austausch- und Korrelationsenergie

Die Kenntnis der präzisen Form der Wechselwirkung einer Punktladung mit einer metallischen Oberfläche ist wichtig zur Behandlung einer Reihe von Phänomenen wie Elektronen-Feldverdampfung, Desorption, Lebensdauern von adsorbierten Molekülen /29/ usw. Von der klassischen Elektrostatik her weiß man, daß die Wechselwirkung einer Punktladung Q mit einem idealen Leiter gerade $-Q^2/4D$ beträgt, wobei D der Abstand der Ladung von der Oberfläche ist. Dieser Ausdruck wird singulär, wenn die Ladung die Metalloberfläche erreicht. Daher ist es wichtig zu wissen, in welcher Weise das Potential bei einer realen Metalloberfläche für $D \rightarrow 0$ verläuft. Die notwendigen Korrekturen zum Bildpotential können in statische und dynamische eingeteilt werden. Dynamische Korrekturen werden nötig, wenn durch die Bewegung der Elektronen inelastische Übergänge verursacht werden.

Im folgenden werden statische Korrekturen betrachtet. An der Metalloberfläche wird eine Oberflächenladung induziert, zu deren Berechnung man Austausch- und Korrelationseffekte zu berücksichtigen hat. Die Austauschenergie kommt dadurch zustande, daß sich wegen des Pauliprinzip in der Nähe eines vorgegebenen Elektrons keine weiteren Elektronen mit gleichem Spin aufhalten. Die Korrelationsenergie tritt auf, da wegen der Coulombabstoßung die Paardichte bei kurzen Abständen für Elektronen mit beliebigem Spin reduziert ist.

Der Verlauf des Potentials in der Nähe einer Metalloberfläche kann im Dichtefunktionalformalismus /75/ berechnet werden. Für einfache Metalle läßt sich das effektive Einelektronenpotential für einen Halbraum mit konstantem positiven Potential (uniform-background model) berechnen.

Die Entwicklung des Austausch-Korrelationslochs eines Elektrons, das vom Metallinnern nach außen wandert, kann /76/ wie folgt beschrieben werden: Tief innen ist die Region der Ladungsauslöschung fast sphärisch, mit dem Elektron im Zentrum. Bewegt sich das Elektron zur Oberfläche, so verformt sich die Region und bleibt zurück; und wenn sich das Elektron aus der Oberflächenregion hinaus bewegt, geht das Loch über in ein Oberflächenladungsdefizit, das das Bildpotential erzeugt. Weit außerhalb in der Oberfläche ist dann auch die Coulombwechselwirkung vernachlässigbar.

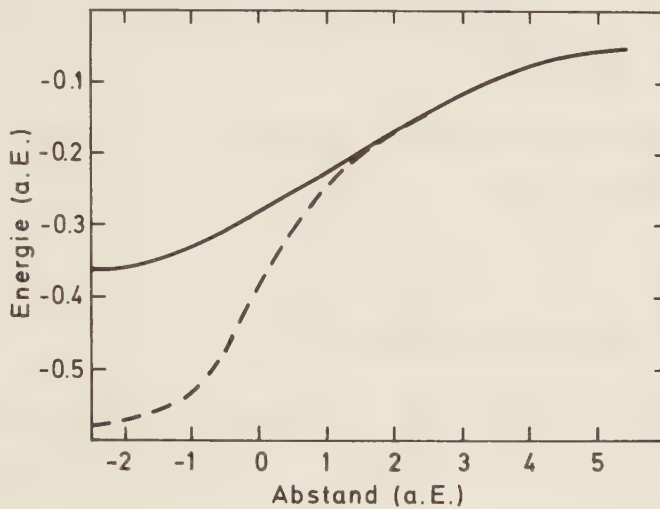


Abb. 5: Potentialverlauf in der Nähe der Oberfläche eines Metalls in atomaren Einheiten (a.E.) /30/. Dabei ist die natürliche Längeneinheit für Atome $1 \text{ a.E.} = 0,53 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ und die Energieeinheit $1 \text{ a.E.} = 27,2 \text{ eV}$.
Durchgezogene Kurve: Effektives Austausch-, Korrelations- und Bildpotential.
Gestrichelte Kurve: mit Einbeziehung des elektrostatischen Potentials, also für die gesamte Barriere.

Nach Garcia /32/ kann das Potential für $D > 2 \text{ \AA}$ als $-Q^2/4(D-d_K)$ beschrieben werden. Dabei ist d eine Abstandskorrektur, die abhängig ist von der Elektronendichte an der Metalloberfläche.

Die Interpretation der Beiträge des Bildpotentials, der Austausch- und Korrelationsenergie zu den mit der MVM-Diode des Rastertunnelmikroskops gemessenen Werten für die effektive Austrittsarbeit /31, 24/ ist noch nicht abgeschlossen. So geben Garcia et al. /32/ ein Barrierenpotential $\phi(z)$ an, das eine Korrektur durch das Bildpotential enthält:

$$\phi(z) = \phi_0 - \frac{\alpha}{z-d_K} \quad \text{mit } \alpha = 9,97 \text{ eV \AA}^{-1} \text{ und } d_K = 1,5 \text{ \AA}.$$

Demgegenüber verneinen andere Autoren /24/ einen Beitrag des Bildpotentials für $z > 10 \text{ \AA}$.

II.3 Abstand, Radius, Feldstärke

Um den absoluten Abstand der Wolframspitze zur Metalloberfläche sowie Krümmungsradius und Feldstärke an der Spitze zu bestimmen, ist es nötig, eine Modellrechnung durchzuführen, die gemessene Größen wie Tunnelstrom und Spannung über geometrische Faktoren mit der oben berechneten Tunnelstromdichte verknüpft.

Das eindimensionale Tunnelproblem, d.h. das Tunneln durch zweidimensional einheitliche Barrieren, ist extensiv behandelt worden, und auch die Feldemission /33/ von einer Spitze ist gut verstanden. Die Tunnelodiode kann aber weder als eindimensionale Struktur noch als Feldemitter behandelt werden, sondern ihr Verhalten hängt von der dreidimensionalen Struktur von Spitze und Oberfläche ab. Darüber war wenig bekannt, bis die Entwick-

lung des Tunnelmikroskops /1/ eine Reihe von Arbeiten /34-38/ darüber stimuliert hat.

Von diesen Arbeiten, die im wesentlichen zum Ziel haben, die mit dem Tunnelmikroskop gewonnenen Oberflächen-Stromprofile zu erklären, wird die von Garcia /39/ et al. herangezogen. Mit einer Methode, die für die Atomstreuung entwickelt worden ist, wird der Strom zwischen zwei periodischen Metalloberflächen berechnet (Abb. 6).

Die Parameter in der Rechnung sind dabei so gewählt, daß sie ein Tunneln simulieren, das mit s-artigen Wellenfunktionen verbunden ist. Diese liefern den wichtigsten Beitrag zum Tunnelstrom.

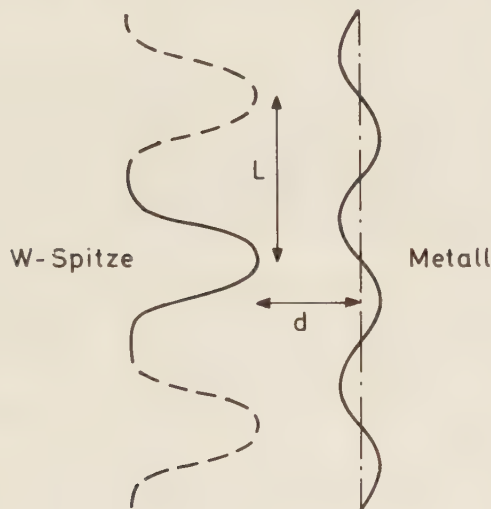


Abb. 6: Laterales Profil der Spitze mit Periode L , die groß genug ist, um die einzelnen Spitzen zu entkoppeln.

Der Strom zwischen den beiden Elektroden ergibt sich dann zu:

$$I = \frac{eh}{2m} G N(E_F) V_b \exp \left\{ -2,14 \left(\frac{2m\phi}{h^2} \right) d \right\} \quad (5)$$

wo G = Geometriefaktor, abhängig von der Geometrie der Probe und der Spitze

$N(E_F)$ = Zustandsdichte der Fermikante an der Spitzenoberfläche

V_b = Spannung zwischen Spitze und Metallelektrode

ϕ = effektive Austrittsarbeit

d = Abstand zwischen Spitze und Metalloberfläche

Der Zahlenfaktor 2,14 ergibt sich aus der Krümmung der Oberfläche.

Der Geometriefaktor G ist eine Funktion der effektiven Krümmung R_{eff} : $\left(\frac{1}{R_{\text{eff}}} \right) = \left(\frac{1}{R_S} + \frac{1}{R_T} \right)$, wo R_S und R_T den Radius von Metalloberfläche und Spitze bezeichnen.

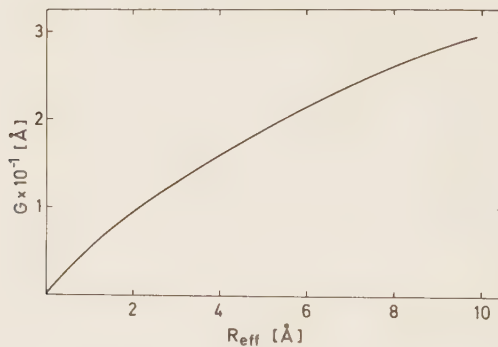


Abb. 7: Geometriefaktor G als Funktion des effektiven Krümmungsradius /31/

Dieser Formalismus wurde dann auf das Stromprofil einer (1x2)-Rekonstruktion der Au(110)-Oberfläche angewendet. Die Experimente /1/ sind bei konstantem Strom von 1 nA

und einer konstanten Spannung von 10 mV zwischen Spitze und Oberfläche durchgeführt worden. Dabei war die laterale Auflösung der Oberflächenstruktur etwa $4 \text{ \AA}$.

Die Berechnungen ergaben nun einen Spitzenradius von $(3,5 \pm 0,5) \text{ \AA}$ und einen Abstand von der Spitze zur Metalloberfläche von $3,9 \text{ \AA}$. Damit erhält man eine Feldstärke von ungefähr $3 \cdot 10^5 \text{ V/cm}$ an der Spitze.

II.4 Resonantes Tunneln

Resonantes Tunneln entsteht durch Interferenz von Elektronenwellen in dem Bereich der Potentialbarriere, in dem die kinetische Energie der durchlaufenden Elektronen größer als die potentielle Energie der Barriere ist.

In der WKB-Näherung, so wie sie in II.1 durchgeführt wurde, steigt der Tunnelstrom bei konstanter Barrierenweite monoton mit der angelegten Spannung an. Erfasst man die Wirkung des gesamten Potentialverlaufs zwischen den Metallen, also auch den Teil, in dem die Elektronenenergie über der Barriere liegt, so stellt sich heraus, daß dem mit der Spannung ansteigenden Tunnelstrom eine periodische Schwankung überlagert ist.

Den theoretischen Vorhersagen einer solchen Variation im Tunnelstrom durch Guth et al. /40/ und Gundlach /7/ folgte die experimentelle Beobachtung an MOS-Strukturen /41/, wo die Elektronen an der Grenzfläche vom Oxid zum Halbleiter rückgestreut werden und die Interferenz bewirken. Die Voraussetzung für die Beobachtung solcher Tunnelstromkennlinien in Sandwich-Schichten aus Metall-Oxid-Halbleiter (MOS) /41/ oder Metall-Oxid-Metall (MOM) /42/ ist eine genügend große freie Weglänge der Elektronen im Dielektrikum und eine starke Reflektion der Elektronen an der Grenzschicht. Bei Metall-Vakuum-Metall-dioden sind diese Voraussetzungen erfüllt.

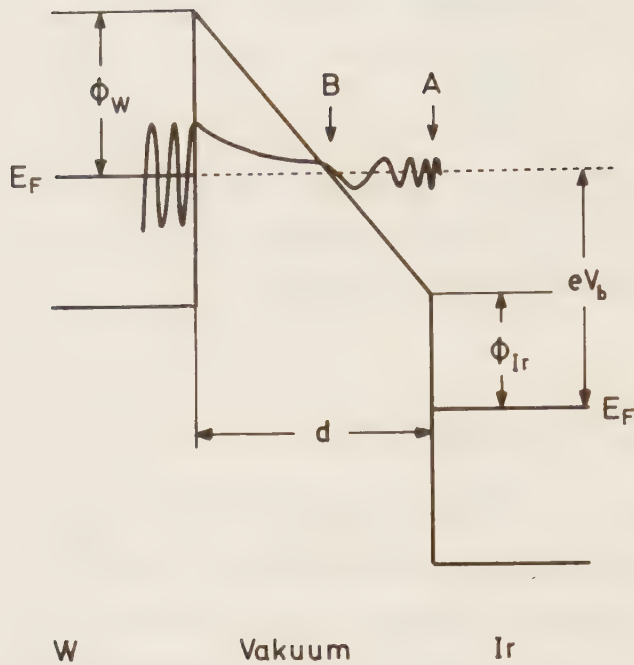


Abb. 8: Potentialverlauf und Wellenfunktion eines Elektrons in der MVM-Diode für $eV_b > \phi_{Ir}$

Abbildung 8 zeigt den Verlauf von Potential und Wellenfunktion in der Tunneldiode für Elektronen der Energie E_F , da diese die höchste Transmission haben.

Übersteigt die angelegte Spannung eine der Austrittsarbeiten, so bewegt sich das Elektron in einem Bereich der Vakuumücke als freies Teilchen. In A wird nun ein Teil der Elektronen zurückgestreut und interferiert mit der ankommenden Elektronenwelle. Diese Interferenz kann konstruktiv oder destruktiv sein je nach Weite und Tiefe des Quasipotentialwalls. Bei konstruktiver Interferenz wird die Wellenfunktion im Potentialwall verstärkt, was zu einem höheren Überlapp mit den Wellenfunktionen der Wolframspitze und somit zu einem höheren Tunnelstrom führt.

Gundlach /7/ leitet eine Beziehung zwischen angelegter Spannung V_b und Barrierenweite s bei konstruktiver Interferenz ab:

$$\frac{2}{3} a s \frac{(qV_b - W_+)^{3/2}}{qV_b + \Delta\phi} = 2\pi(n + \frac{3}{4}) \quad (7)$$

wo $a = 1,025 \text{ \AA}^{-1} (\text{eV})^{-1/2}$

$$W_+ = \phi_w - \Delta\phi$$

$$\Delta\phi = \phi_{Ir} - \phi_w$$

Für $n = 0, 1, 2, \dots$ tritt konstruktive Interferenz ein. Diese periodischen Erhöhungen im Tunnelstrom sind auch in Experimenten mit Vakuum-Tunnelnioden gefunden worden /6/.

II.5 Erwärmung der Spitze

Der Strom, der durch die Tunneliode fließt, erwärmt die Spitze durch Ohmsche Aufheizung. Eine zu starke Temperaturerhöhung auf der Spitze führt zu thermischen Instabilitäten und begrenzt somit die erreichbare Stromstärke.

Im folgenden wird die Temperaturerhöhung der Spitze abgeschätzt, wobei die Wärmeabgabe an die gegenüberliegende Metallprobe und die Aufheizung der Spitzenhalterung vernachlässigt werden. Die Spitze wird also als isolierter abgeschnittener Konus angesehen, dessen Basis auf konstanter Temperatur gehalten wird /43/.

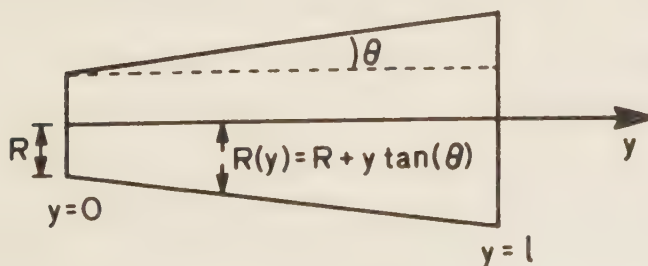


Abb. 9: Modell zur Berechnung der Temperaturerhöhung an der Spitze

- R = Radius der Spitze
 I = Strom
 ρ = Spezifischer Widerstand, hier Wolfram
 $\rho = 0,05 \cdot 10^{-6} \Omega m$
 l = Länge des Konus
 y = Abstand entlang des Konus
 θ = halber Öffnungswinkel
 $T(y)$ = Temperatur als Funktion des Abstands
 $R(y)$ = Radius des Konus
 P_I = Leistung, welche durch Ohmsches Heizen erzeugt wird
 P_D = durch Wärmeleitung transportierte Leistung
 ΔT = Temperaturdifferenz zur Basis $y = l$
 K = Wärmeleitfähigkeit, hier Wolfram
 $K = 170 \text{ W/mK}$ für $T = 300 \text{ K}$

Die Wärmeleistung $P_I(y)$, die der Strom I zwischen Basis und y erzeugt, ist:

$$P_I(y) = \int_1^y I^2 \frac{\rho}{A} dx = \frac{I^2 \rho (1-y)}{\pi (R+l \tan \theta) (R+y \tan \theta)} \quad (8)$$

Demgegenüber ist die Wärmeableitung $P_D(y)$ im gleichen Stück des Konus:

$$P_D(y) = K \pi R^2(y) \frac{dT}{dy} = K \pi \Delta T \frac{(R+l \tan \theta) (R+y \tan \theta)}{1-y} \quad (9)$$

Diese beiden Wärmeleistungen müssen gleich sein. Für $y = 0$, also über den gesamten Konus beträgt die Temperaturerhöhung:

$$\Delta T = \frac{I^2 \rho l^2}{K \pi^2 (R+l \tan \theta)^2 R^2}$$

$$\Delta T \cong \frac{I^2 \rho}{K \pi^2 R^2 \tan^2 \theta}, \quad \text{da } R \ll l \tan \theta \quad (10)$$

Für einen Krümmungsradius von $5 \text{ \AA}$ an der Spitze, einen Öffnungswinkel $2\theta = 16^\circ$ und einen Strom von 10^{-7} A erhält man aus (9) eine Temperaturerhöhung von $6 \cdot 10^{-5} \text{ K}$. Somit ist die Temperaturerhöhung für die in der Vakuum-tunnelediode üblichen Ströme von $10^{-8} - 10^{-12} \text{ A}$ vernachlässigbar.

II.6 Grenzfrequenz, Tunneln eines Wellenpakets

Die Grenzfrequenz von elektronischen Bauteilen, die auf dem Tunneleffekt basieren, ist im wesentlichen bedingt durch die dielektrische Relaxationszeit und RC-Zeitkonstanten. Das Tunneln der Elektronen selbst findet in einer verglichen damit extrem kurzen Zeit statt.

Eine zeitabhängige Behandlung eines Wellenpakets mit Gaußverteilung, das eine rechteckige Potentialbarriere durchtunnelt, wurde von Hartman /44/ durchgeführt. Die Rechnungen werden durch die räumliche Ausdehnung und das Auseinanderlaufen des Wellenpakets erschwert. Die Position des Maximums eines symmetrischen Pakets kann dagegen mit einiger Präzision beschrieben werden. Das einlaufende Wellenpaket spaltet sich an der Barriere in einen transmittierten und einen reflektierten Anteil auf. Eine merkliche Phasenverzögerung beim Passieren der Barriere entsteht nicht. In der Tunnelediode sind es vorzugsweise Elektronen in der Nähe der Fermikante, welche am Tunnelprozess teilnehmen. Für diese Energien benötigt ein Wellenpaket zum Durchqueren einer freien Strecke von $5-8 \text{ \AA}$ weniger als 10^{-16} s . Die Rechnung von Hartman zeigt, daß das Wellenpaket zum Durchtunneln einer Barriere der gleichen Dicke dieselbe Zeit braucht. Für dickere Barrieren ergibt sich die Transmissionszeit zu:

$$t \approx h / (E_F \phi)^{1/2}.$$

Die Transmissionszeit ist dann unabhängig von der Barrierendicke, da nur noch die Komponenten des Wellenpakets mit hohen Energien eine signifikante Tunnelwahrscheinlichkeit haben. Die so ermittelte Transmissionszeit beträgt ungefähr $1 \cdot 10^{-15}$ s.

Demgegenüber liegt die RC-Konstante für elektronische Bauteile, bei denen das Tunneln in einer Schichtgeometrie stattfindet, bei mindestens 10^{-13} s /45/. Im Fall der handelsüblichen Tunnelndioden ist die Grenzfrequenz wahrscheinlich durch die dielektrische Relaxation begrenzt. Stark dotiertes Germanium hat z.B. eine dielektrische Relaxationszeit von ungefähr 10^{-13} s /46/.

Die von uns benutzte Metall-Vakuum-Metalldiode übertrifft die gebräuchlichen Tunnelndioden bezüglich der RC-Konstanten, der dielektrischen Relaxationszeit und der Transmissionszeit für den Tunnelprozess, da ihre Abmessung in allen drei Raumrichtungen verringert ist und die Elektronen lediglich durchs Vakuum tunneln.

III. Einkopplung des Lasers in die MVM-Diode

Einleitung

Das Einkoppeln von elektromagnetischer Strahlung in Tunnelnioden ist auf breiter Ebene untersucht worden. So werden kommerzielle Tunnelnioden zum Nachweis und Mischen von Millimeterwellen im Bereich von 20 - 200 GHz eingesetzt. Tunnelnioden haben gegenüber herkömmlichen Halbleiterdioden eine höhere Grenzfrequenz, da die Zone, in der die nichtlineare Kennlinie zustande kommt, sehr viel kürzer ist. So konnten mit Punktkontaktdioden sogar Differenzfrequenzen von Lasern im sichtbaren Spektralbereich gemessen werden /4/. Bei den Punktkontaktdioden tunneln die Elektronen durch eine Oxidschicht der Dicke 5 - 20 Å /47/. Die elementaren Vorgänge in der Tunnelregion dieser Dioden sind jedoch noch nicht völlig geklärt. So beeinflußt die Temperaturerhöhung während der Einstrahlung die Leitfähigkeit und durch die hohen Drücke kann ein Phasenübergang des Oxids zum Halbleiter auftreten /5/. Die Antennencharakteristiken für die Einkopplung von CO₂-Lasern in die Punktkontaktdioden sind eingehend untersucht worden /48, 49/.

Tunnelnioden mit einem Metall-Vakuum-Metallübergang, so wie sie in der vorliegenden Arbeit verwendet werden, haben den Vorzug, daß sie einfacher aufgebaut sind und die elementaren Vorgänge leichter zu beschreiben sind. Die Antennencharakteristik, d.h. die Abhängigkeit der von der Antenne aufgenommenen Leistung von Einstrahlwinkel und Polarisation sind - gleiche Keilwinkel der Wolframspitze vorausgesetzt - für Punktkontakt- und MVM-Dioden im wesentlichen dieselben. Ein Unterschied für beide Typen liegt darin, daß die Punktkontaktdioden mit einem sehr viel höheren Tunnelstrom (10^{-3} A) und damit auch höherer Dämpfung betrieben werden als die

MVM-Diode (10^{-9} A). Da die Tunnelregion der MVM-Diode geometrisch kleiner und frei von Dielektrikum ist, hat sie auch eine höhere RC-Grenzfrequenz als die Punktkontaktdiode.

Die MVM-Diode kann auch als Detektor für elektromagnetische Strahlung betrachtet werden. Für die Einkopplung von Infrarotstrahlung eines CO_2 -Lasers sind im wesentlichen drei Beiträge ausschlaggebend.

Die Geometrie der MVM-Diode - bestehend aus einem mehrere Millimeter langen Konus aus Wolfram, dessen Spitze auf eine polierte Iridiumoberfläche zeigt - wirkt für den Laserstrahl des CO_2 -Lasers wie eine Langdrahtantenne mit Reflektor. Da die Oberflächenimpedanz /50/ von Wolfram und Iridium bei dieser Frequenz von 30 THz gering ist, wird ein Teil der eingekoppelten Leistung an der Oberfläche entlang in die Tunnelregion hineingeführt.

Die RC-Grenzfrequenz der MVM-Diode liegt über der Frequenz des CO_2 -Lasers. Deshalb bildet sich dort zusätzlich ein oszillierendes Feld zwischen Spitze und Oberfläche aus, welches wegen der Nichtlinearität der Kennlinie einen Gleichstrombeitrag zum Tunnelstrom bewirkt.

Zusätzlich existiert ein thermischer Beitrag zum Detektionssignal, der dadurch entsteht, daß sich die Wolframspitze und der Iridiumkristall infolge der Temperaturerhöhung ausdehnen.

Der dritte Beitrag kommt durch thermisch verstärkte Feldemission /51/ zustande. Bei Punktkontaktdioden kann durch Absorption von sichtbarem Licht oder durch starke Infrarotstrahlung eine Stromrichtungsumkehr erfolgen. Diese wird nach Sullivan et al. /52/ so gedeutet, daß die Erwärmung von Oberflächenunebenheiten einen thermischen Feldemissionsstrom erzeugt, der auch in Gegenrichtung des Tunnelstroms fließen kann.

III.1 Die Tunneldiode als Antenne

Die Einkopplung des CO_2 -Laserstrahls in die Metall-Vakuum-Metalldiode kann man verstehen, wenn man sie mit der Theorie der Langdrahtantennen vergleicht. Die Wolframspitze hat ganz vorne einen Bereich, der über mehrere Wellenlängen hinweg einen Durchmesser hat, der kleiner ist als die Wellenlänge des CO_2 -Lasers von $10\text{ }\mu\text{m}$. Somit verhält sich die Wolframspitze für CO_2 -Laserlicht wie ein langer Draht, und die polierte Metallfläche stellt einen Reflektor dar, der die Betrachtung auf eine Halbebene reduziert. Die Leistungsfähigkeit einer Antenne, beschrieben durch Strahlungscharakteristik, Gewinn und Polarisisation, ist unabhängig davon, ob die Antenne sendet oder empfängt.

Abbildung 10 zeigt den Übergang vom $\lambda/2$ -Dipol zum Draht der Länge $n\lambda/2$.

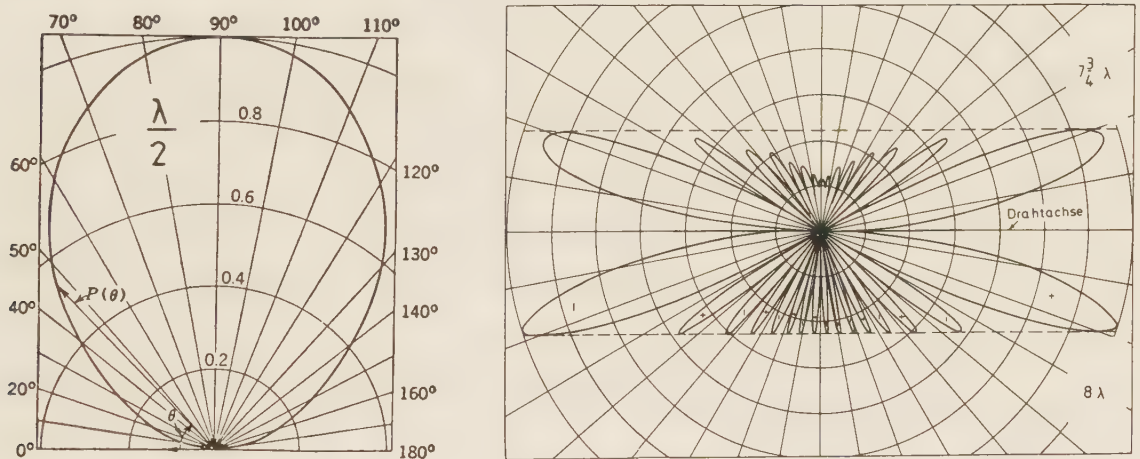


Abb. 10: Polardiagramm der abgestrahlten Leistung eines $\lambda/2$ Dipols und eines Drahtes der Länge $n\lambda/2$ nach [63/].

Diese Strahlungsdiagramme sind rotationssymmetrisch um die Drahtachse. Eine in stehenden Wellen erregte Langdrahtantenne kann als Dipolkette von unmittelbar hintereinander liegenden, abwechselnd gegenphasig betriebenen

$\lambda/2$ -Dipolen aufgefaßt werden. Die Ausbildung der n Keulen eines Dipols der Länge $n\lambda/2$ kommt durch die Interferenz der kohärent schwingenden Einzeldipole zustande. Für größer werdendes n wird die Hauptkeule ausgeprägter und erscheint unter einem immer kleiner werdenden Winkel zur Drahtachse. Dies wird in Abb. 11 dargestellt.

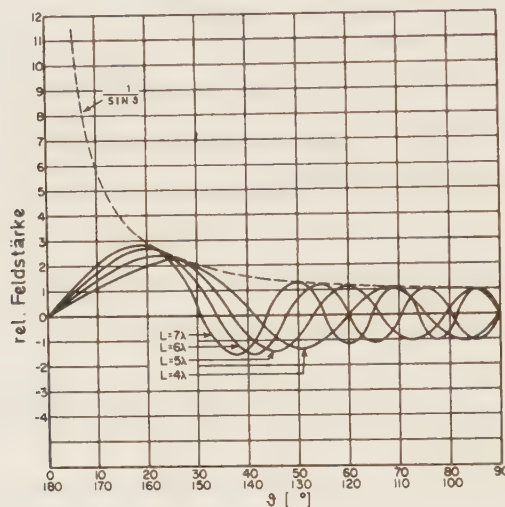


Abb. 11: Strahlungsdiagramm von Langdrahtantennen verschiedener Längen L /63/.

Die Feldstärke in relativen Einheiten ist gegen den Abstrahlungswinkel ψ aufgetragen. Die Maxima der Keulen liegen auf der gestrichelten Kurve.

Die Richteigenschaft der Antenne führt zum Begriff des Antennengewinnes. Dieser ist definiert als das Verhältnis der in einer bestimmten Entfernung in Hauptstrahlrichtung gemessenen Leistungsdichte zur integralen Leistungsdichte. Für eine Dipolantenne liegt der Gewinn bei 1,5. Bei einer Satellitenbodenstation mit einer 30 m Parabolantenne, die bei 4 GHz arbeitet, erreicht der Gewinn den Faktor 10^6 .

Die von einer Drahtantenne abgestrahlte elektromagnetische Welle ist linear polarisiert, wobei die Richtung der Polarisation in der von Ausbreitungsrichtung und Draht aufgespannten Ebene liegt.

Die obenstehenden Betrachtungen werden nun auf eine Empfangsantenne angewendet. Die in dieser Antenne oszillierende Leistung P_A errechnet sich zu:

$$P_A = G I_e \lambda^2 / 4\pi.$$

Dabei bezeichnet G den Antennengewinn und I_e die Intensität der Strahlung einer Wellenlänge λ , die in Richtung der Hauptkeule auf die Empfangsantenne fällt.

Bei der Einkopplung der CO_2 -Laserstrahlung in die Tunneldiode hat man den Fall einer idealen Langdrahtantenne nicht vorliegen, da der Durchmesser der Antenne über die Länge hinweg nicht konstant ist. Wie die Abbildungen 22 und 23 zeigen, ist die Bedingung $R < \lambda/2 < L$ für einen großen Teil der Spitze erfüllt. Dabei ist R der Spitzenradius und L die wirksame Antennelänge. Diese kann in unserem Fall nur grob zu $30 \mu\text{m}$ abgeschätzt werden, da der Draht auch noch für $R > \lambda/2$ zur Einkopplung beitragen wird. Die Nebenmaxima der Strahlungscharakteristik werden dadurch verwaschen.

Die Eindringtiefe des CO_2 -Laserlichts in die Wolframspitze beträgt $550 \text{ \AA}$ /53/. Die Elektronen, die in dieser Haut der Wolframspitze zu Oszillationen angeregt werden, spüren Abweichungen von der Idealgestalt des Drahtes in diesem Maßstab. Die konische Gestalt der Spitze bewirkt eine Konzentration der eingespeisten Leistung in die Tunnelregion hinein.

Die Auskopplung von Leistung aus der Tunneldiode hat zur Folge, daß sich nun neben der stehenden auch eine wandernde Komponente der Wellen auf der Antenne ausbildet. Dadurch werden die Strahlungsdiagramme der Abb. 10 für fortschreitende Wellen etwas verzerrt. Dies ist in Abb. 12 dargestellt. Ein Teil der eingekoppelten Leistung wird von der Antenne wieder abgestrahlt. Diese Abstrahlung reduziert lediglich die Amplituden im Strahlungsdiagramm für die eingekoppelte Leistung.

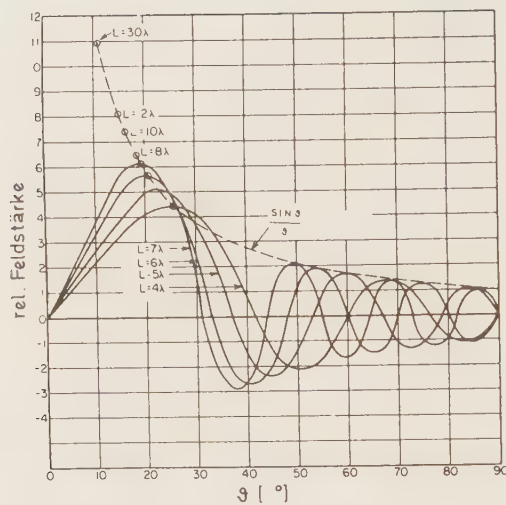


Abb. 12: Strahlungsdiagramm von Langdrahtantennen verschiedener Länge L für fortschreitende Wellen /63/.

Die Verzerrung der Strahlungscharakteristik gegenüber dem Fall stehender Wellen ist für die MVM-Diode sicher sehr gering, da nur ein Bruchteil der auf der Wolframspitze durch das Laserfeld induzierten Ströme über die Tunnelregion ausgekoppelt wird.

III.2 Gleichrichtung

Die Detektion der in der Antenne empfangenen Laserleistung hängt wesentlich davon ab, welche Feldstärke sich zwischen Spitze und Gegenelektrode ausbildet, und wie die nicht-lineare Kennlinie, die vom Tunneleffekt erzeugt wird, zur Gleichrichtung der oszillierenden Felder beiträgt.

Um die zwischen Wolframspitze und Metalloberfläche wirksame oszillierende Feldstärke zu berechnen, betrachtet man die konische Spitze als Wellenleiter, der die elektromagnetischen Wellen nach vorne führt /54/ und dabei Ströme produziert, welche ihrerseits Spannungen zwischen Spitze und Metalloberfläche induzieren. Diese Rechnung ist für ideale konische Geometrie /55/ durchgeführt und dann auf eine reale Punktkontaktdiode mit Spitzenradius $R = 0,2 \mu\text{m}$ und halbem Öffnungswinkel $\theta = 15^\circ$ angewendet worden (Abb. 13).

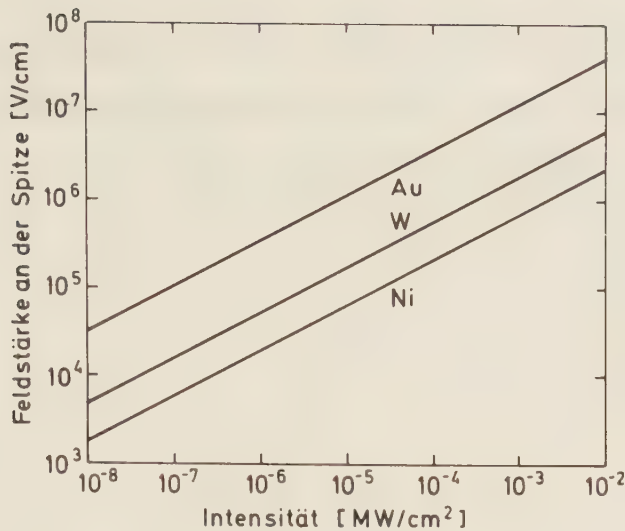


Abb. 13: Feldstärke an der Spitze bei Einstrahlung des Lasers

Die Kurven skalieren mit $E(\theta; R) = E(15^\circ; 0,2 \mu\text{m}) \cdot [0,2 \mu\text{m} \cdot \sin 15^\circ / R \cdot \sin \theta]$. Hierbei ist zu beachten, daß für die Lasereinkopplung nicht die mikroskopische Spitze, welche die laterale Ausdehnung des Tunnelstroms bestimmt, entscheidend ist. Für die Konzentration des Laserfeldes in die Tunnelregion hinein ist vielmehr entscheidend, wie weit die Wellen ungestört auf der Oberfläche der Spitze nach vorne geführt werden. Für unsere Spitzen ist dies bis zu einem Radius von ungefähr $0,2 \mu\text{m}$ erfüllt, da erst dann eine Abweichung von der konischen Geometrie auftritt (Abb. 22). Die Feldstärke zwischen Wolframspitze und Metalloberfläche beträgt dann für eine Lasereinstrahlung von 3 mW in einen Brennfleck vom Durchmesser $150 \mu\text{m}$ bei $R = 0,2 \mu\text{m}$ und $\theta = 20^\circ$ immerhin $3 \cdot 10^5 \text{ V/cm}$. Dies ist ebensoviel, wie die unter den Bedingungen von Kapitel II.3 berechnete Feldstärke, die von der Vorspannung der Diode erzeugt wird und einen Faktor 1000 höher als die Feldstärke des Laserfokus im freien Raum.

Wie in Kapitel II.1 ausgeführt, hängt der Tunnelstrom nichtlinear von der Vorspannung ab. Diese Nichtlinearität verzerrt den durch das eingekoppelte elektromagnetische Feld getriebenen Tunnelstrom und führt zu einer Gleichstromkomponente I_R . Dies wird in Abb. 14 gezeigt.

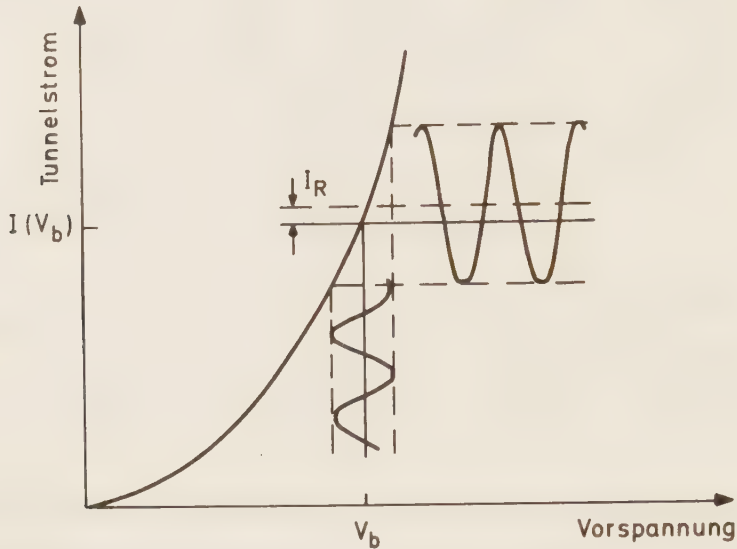


Abb. 14: Gleichrichten und Verzerren eines Signals an der Diodennichtlinearität

Die Verzerrung des Tunnelstroms läßt sich dadurch beschreiben, daß ihm neben der treibenden Frequenz des eingestrahlten Feldes auch Vielfache der Grundfrequenz /56/ aufgeprägt werden. Diese Eigenschaft solcher Dioden bildet die Grundlage zum Mischen /57/ elektromagnetischer Wellen.

Die an der Nichtlinearität der Kennlinie erzeugte Gleichstromkomponente I_R wird zum Nachweis der Lasereinstrahlung benutzt. Die MVM-Diode kann somit als Infrarotdetektor /10/ betrachtet werden. Dabei ist aber zu beachten, daß die gesamte Tunnelstromänderung durch Lasereinstrahlung nicht nur durch diesen Gleichrichtungsterm I_R gegeben ist. Zusätzlich tritt eine Tunnelstromänderung infolge der Spitzenerwärmung auf.

III.3 Thermische Effekte

Der Laserstrahl des CO_2 -Lasers wird mit einem Paraboloid in die Tunnelregion der MVM-Diode fokussiert. Dabei werden Wolframspitze und Metallgegenelektrode erwärmt. Die Temperaturerhöhung und Wärmeausdehnung werden im folgenden abgeschätzt, da diese einen erheblichen Anteil am Detektionssignal haben.

a) Erwärmung der Wolframspitze

Zur Berechnung der deponierten Wärmeleistung und der damit verbundenen Temperaturerhöhung wird eine Einteilung der Spitze in 3 Regionen vorgenommen: ein Teil der Spitze wird vom Laserstrahl nicht getroffen, der mittlere Teil wirkt als geometrischer Absorber und der vorderste als Antenne. Diese Einteilung ist in Abb. 15 zu sehen.

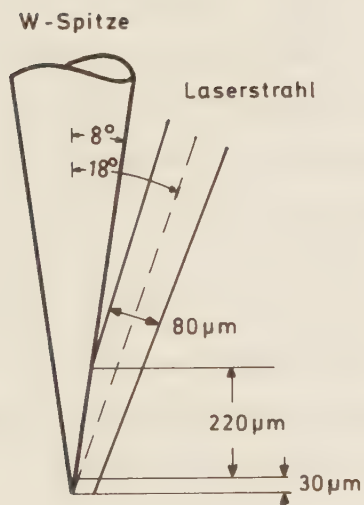


Abb. 15:

Fokussierung des Laserstrahls auf die Wolframspitze.

Die Begrenzung des Laserstrahls markiert den $1/e^2$ -abfall der Intensität im Strahlprofil

Die Region ganz vorne, also das Volumen von der Spitze bis zu der Stelle, wo der Durchmesser des Konus bereits $\lambda/2 = 5 \mu\text{m}$ beträgt, wird als Antenne behandelt. Bei einer Laserleistung von 0,1 W und einem Fokusbereich von 80 μm beträgt die Intensität im Zentrum

$$I_L = \frac{2 P_L}{\pi \omega_O^2} = 1 \text{ kW/cm}^2.$$

Der Strahlungsgewinn der Antenne lässt sich aus der Messung der Strahlungscharakteristik (Kap. VI.2) zu $G \approx 50$ abschätzen. Damit ist die Einkopplung P_A in die Antenne $P_A = G I_L \lambda^2 / 4\pi \approx 3,2 \text{ mW}$.

Da die Oberfläche des Kristalls als Reflektor mit einem Reflexionsvermögen von 96 % wirkt, verdoppelt sich die eingekoppelte Leistung.

Diese 6,4 mW verteilen sich auf die Länge der Antenne von $L = 30 \mu\text{m}$ und werden deponiert in einer Haut, die bestimmt wird von der Eindringtiefe von 550 $\text{\AA}$ für die CO_2 -Laserstrahlung. Die eingestrahlte Energie wird von der Antenne wieder abgestrahlt und teilweise in Wärme umgesetzt. Der Wärmeanteil, der sich nach der Hagen-Rubens-Beziehung zu $\approx 3 \%$ berechnet, verteilt sich sofort über den Querschnitt der Spitze und wird durch den Konus der Spitze abgeleitet. Die Temperaturerhöhung auf der Spitze wird analog zu Kap. II.5 berechnet.

Die Wärmedeposition im Längenabschnitt y der als Antenne wirksamen Spitze ist $P_w(y) = 6,4 \text{ W/m} \cdot y$.

Die Wärmeableitung durch einen Querschnitt $\pi R^2(y)$ beträgt $P_D = k \pi R^2(y) dT/dy$, wobei K und $R(y)$ in Kapitel II.5 definiert sind.

Diese beiden Energien werden gleichgesetzt und integriert:

$$\begin{aligned}
 T &= 6,4 \frac{W}{m} \frac{1}{k\pi} \int_0^L \frac{y}{(R + y \tan\theta)^2} dy \\
 &= 6,4 \frac{W}{m} \frac{1}{k\pi} \frac{1}{\tan^2 \theta} \left[\ln(R+y\tan\theta) - \frac{R}{R+y\tan\theta} \right]_0^L \\
 &= 6 \text{ K}
 \end{aligned}$$

Dabei sind k , $R(y)$, θ und $R = 5 \text{ \AA}$ in Kap. II.5 definiert.

Über den vordersten, bis zu $5 \text{ \mu m}$ dicken Teil der Spitze bildet sich also bei Lasereinstrahlung des CO_2 -Lasers eine Temperaturdifferenz von 6 K aus.

Die mittlere Region wirkt für die auftreffende Laserstrahlung in erster Linie als geometrischer Absorber mit dem Absorptionskoeffizient $A = 0,04$ für Zylindergeometrie /44/. Der unter dem Einstrahlwinkel $\vartheta = 10^\circ$ auftreffende Laserstrahl bedeckt eine Länge von $220 \text{ \mu m}$ und damit eine Fläche von $7000 \text{ \mu m}^2$. Die geometrisch auftreffende Leistung beträgt 20 mW und die Temperaturdifferenz über die $220 \text{ \mu m}$ ergibt sich analog zur obenstehenden Rechnung zu $1,2 \text{ K}$.

Der oberste Teil der Spitze wird vom Laser nicht getroffen. Die Temperaturerhöhung über dieses Stück der Wolframspitze ergibt sich aus der Bedingung, daß die in Wärme umgesetzte Leistung von 26 mW auf die Basis abgeleitet werden muß zu $0,2 \text{ K}$.

Insgesamt erhöht sich die Temperatur der Spitze gegenüber der Basis also um gerade $7,4 \text{ K}$.

Die Wärmeausdehnung, die sich bei dieser Temperaturerhöhung ergibt, beträgt $22 \text{ \AA}$.

b) Erwärmung der Iridiumoberfläche

Der auf die Wolframspitze fokussierte Laserstrahl trifft im wesentlichen ungeschwächt auf die Iridiumprobe und führt dort zu einer Temperaturerhöhung und Ausbeulung der Oberfläche im Brennfleck des Lasers.

Da die Eindringtiefe der CO_2 -Laserstrahlung mit $550 \text{ \AA}$ sehr viel kleiner ist als der Fokusbereich, braucht der laterale Transport der deponierten Energie nicht berücksichtigt werden. Auch die Abstrahlung der als Antenne wirkenden Wolframspitze kann vernachlässigt werden.

Für eine Laserleistung von $0,1 \text{ W}$, einen Fokusbereich von $150 \text{ \mu m}$ und einen Absorptionskoeffizient von $0,03$ beträgt die absorbierte Leistungsdichte $I_0 = 30 \text{ W/cm}^2$ im Zentrum des Brennflecks. Die Temperaturerhöhung an dieser Stelle berechnet sich dann zu 58°

$$T = I_0 \omega_0 \sqrt{\pi} / 2k = 58$$

Hierbei ist $k = 1,6 \text{ W/cm}^\circ$ der Wärmeleitfähigkeit für Iridium bei Zimmertemperatur.

Das Temperaturprofil senkrecht zur Oberfläche im Zentrum des Brennflecks ist

$$T(z) = \frac{I_0 \omega_0 \sqrt{\pi}}{2k} \exp(-z^2/d^2) [1 - \Phi(z/d)]$$

wobei $\Phi(x) = \frac{2}{\pi} \int_0^x e^{-t^2} dt$ das Wahrscheinlichkeitsintegral genannt wird. Die monotone Funktion $T(z)$ ist in einer Tiefe $z = \omega_0 = 75 \text{ \mu m}$ auf etwa die Hälfte abgefallen.

Damit läßt sich die Ausbeulung der Oberfläche des Iridiumkristalls im Zentrum des Brennflecks zu etwa $0,5 \text{ \AA}$ berechnen. Dieser Wert liegt weit unterhalb von der oben berechneten Ausdehnung der Spitze unter Lasereinstrahlung. Der Wärmestau an der Keramikhalterung der Iridiumprobe führt wegen der geringen Wärmeleitfähigkeit der Macorstäbe zu einer Temperaturerhöhung des gesamten Iridiumkristalls von 3 K , wobei sich die Temperatur mit $2 \cdot 10^{-2} \text{ }^\circ\text{C/sec}$ diesem Wert annähert.

IV. Adsorbatsystem

Einleitung

Die Adsorption von Molekülen an einer Metalloberfläche verändert das Potential der Elektronen. Dies hat zur Folge, daß diese eine andere Austrittsarbeit haben. Werden die Moleküle in die MVM-Diode eingebracht, so ändert sich entsprechend der Verlauf des Potentialwalls, durch den die Elektronen tunneln. Der Einfluß auf die effektive Austrittsarbeit läßt sich durch die Vermessung der Abhängigkeit des Tunnelstroms vom Abstand Spitze-Oberfläche bestimmen.

Neben diesem Einfluß auf den Potentialwall kann die Adsorption von Molekülen in der MVM-Diode auch die Tunnelwahrscheinlichkeit für Elektronen ändern, da zusätzliche Tunnelkanäle über die Schwingungszustände der Moleküle eröffnet werden. Dies führt zu Leitfähigkeitsänderungen des Tunnelübergangs bei bestimmten Elektronenenergien, die Schwingungsenergien entsprechen. Eine solche inelastische Tunnel-spektroskopie, wie sie mit Metall-Oxid-Metall-Tunnelübergängen schon länger erfolgreich betrieben wird, sollte auch mit der MVM-Diode möglich sein.

Schließlich ändert die Adsorption von Molekülen in der MVM-Diode auch deren Detektivität für Laserlicht. Eine Untersuchung des Lasersignals der Diode bei verschiedener effektiver Austrittsarbeit ermöglicht es, die beiden Signalanteile voneinander zu trennen, die durch die Gleichrichtung der Laserstrahlung und durch die Erwärmung der Spitze verursacht werden. Koppelt man frequenzveränderliches Laserlicht in die MVM-Diode ein, so wird eine resonante Anregung von Molekülschwingungen möglich. Der Nachweis dieser Anregung durch eine Änderung im Tunnelstrom würde zu einer neuen Art von Laserspektroskopie an Oberflächen führen.

Als Testmolekül für die Experimente wurde Pyridin (C_5H_5N) gewählt, da dieses bei Raumtemperatur auf Metallen adsorbiert, ohne zu zerfallen und da sein Linienspektrum Koinzidenzen mit dem für die Experimente benutzten CO_2 -Laser zeigt. Die Struktur der Schwingungsmoden von adsorbiertem Pyridin sind mit den gängigen Methoden der Oberflächenspektroskopie untersucht worden.

IV.1 Austrittsarbeit

Die Austrittsarbeit der Elektronen einer Metalloberfläche wird durch die adsorbierten Moleküle beeinflusst. Dies läßt sich nach dem vereinfachten Modell der Abbildung 16 folgendermaßen verstehen. Die adsorbierten Moleküle bilden eine Dipolschicht an der Grenzfläche Metall-Vakuum;

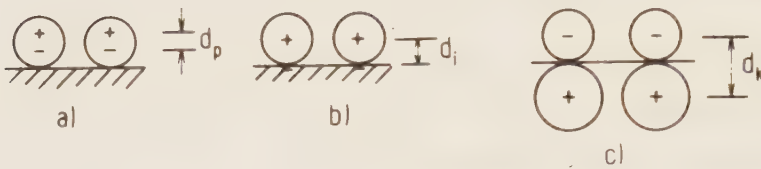


Abb. 16: Bei der Physisorption (a), der ionischen (b) und kovalenten (c) Chemisorption an der Oberfläche entstehende Dipole. (d) gibt den Abstand der Ladungsschwerpunkte an. Die Indizes p, i und k bezeichnen Physisorption, ionische und kovalente Bindung /64/.

die Änderung der Austrittsarbeit $\Delta\phi_{\text{ads}}$ der Elektronen hängt vom Dipolmoment μ dieser Schicht in erster Näherung wie folgt ab:

$$\Delta\phi_{\text{ads}} = \frac{\mu n}{4 \pi 300}$$

Dabei bezeichnet n die Moleküldichte. Zur Messung der Austrittsarbeit an Adsorbatschichten steht eine Reihe von Verfahren zur Verfügung /65-67/. So zeigen beispielsweise Messungen am System Pyridin/Pt(111) mit der Methode der retardierten Feldemission /67/ eine starke Abhängigkeit der Austrittsarbeit von der Begasungszeit, d.h. von der Schichtdicke des Adsorbats.

Bei der MVM-Diode mit adsorbierten Molekülen kann die Austrittsarbeit - in Analogie zur Situation beim blanken Metall - durch die Aufnahme der Strom-Abstandskennlinie gemessen werden. Ein Maß für die Austrittsarbeit erhält man auch mit einer zweiten, einfacheren Methode, bei der man die Größe $dI/dz \approx A/\phi \cdot I$ mißt. Dabei wird der Abstand der Spitze zur Oberfläche mit dem piezoelektrischen Stallelement mit kleiner Amplitude sinusförmig moduliert, wobei die Modulationsfrequenz so hoch gewählt wird, daß die Integralregelung nicht mehr anspricht. Die mit einem Lock-In-Verstärker bei der Modulationsfrequenz gemessene Tunnelstromänderung ist dann identisch mit dI/dz .

IV.2 Austrittsarbeit und Lasersignal

Die Änderung der Austrittsarbeit bei der Adsorption von Molekülen hat nicht nur Einfluß auf den Tunnelstrom, sondern auch auf das Signal der Diode bei Lasereinstrahlung.

Im folgenden wird das Entstehen des Signals im Hinblick auf den Einfluß der Austrittsarbeit betrachtet. Wie in Kapitel III dargelegt, lassen sich ein thermischer und ein nichtthermischer Anteil unterscheiden.

Der nichtthermische Beitrag zum laserinduzierten Signal besteht darin, daß das in die Tunnelregion konzentrierte Laserfeld aufgrund der nichtlinearen Diodenkennlinie gleichgerichtet wird und so eine zusätzliche Vorspannungskomponente V_L erzeugt. Dies bewirkt eine Änderung ΔI_L des Tunnelstroms, die sich für kleine Vorspannungen V_b angeben läßt:

$$\Delta I_L = I \cdot V_L / V_b$$

Diese Größe ist bei konstantem Tunnelstrom I unabhängig von der Austrittsarbeit.

Der thermische Anteil, also die leichte Aufheizung der Spitze unter der Einwirkung der Infrarotstrahlung, bewirkt

eine Abstandsänderung durch Wärmeausdehnung. Bei der Einstrahlung eines zerhackten Lasersignals führt dies zu einer Abstandsmodulation bei der Zerhackerfrequenz. Eine solche Abstandsmodulation kann man auch durch Anlegen einer Wechselspannung an das piezoelektrische Stellitelement erzeugen. Wie in Kapitel IV.2 dargelegt, ist die so erhaltene Meßgröße dI/dz von der Austrittsarbeit abhängig. Weiter folgt, daß der thermische Anteil des Laser-Signals und dI/dz die gleiche Abhängigkeit von der Austrittsarbeit haben.

Durch die simultane Aufzeichnung des Signals bei konstanter Lasereinstrahlung und von dI/dz bei konstanter Variation des Elektrodenabstands während der Begasung wird die Trennung des thermischen und nichtthermischen Beitrags möglich.

IV.3 Spektroskopie an adsorbiertem Pyridin

Da unsere Experimente an adsorbiertem Pyridin durchgeführt wurden, soll kurz auf die Struktur dieses Moleküls eingegangen werden. Pyridin (C_5H_5N) ist ein aromatisches Ringmolekül. Die Verbindung ist unter Normalbedingungen eine farblose, giftige, hygroskopische Flüssigkeit von unangenehmem Geruch. Der Schmelzpunkt liegt bei $-41,5^\circ C$ und der Siedepunkt bei $115^\circ C$. Der Dampfdruck bei $25^\circ C$ beträgt 20 Torr.

Das Molekül hat 27 Schwingungsmoden. Das IR-Absorptionsspektrum in der Gasphase zeigt, daß die Mehrzahl der Schwingungsmoden in einem stark strukturierten Bereich zwischen 380 cm^{-1} und 1600 cm^{-1} liegt. Davon abgesetzt findet man bei etwa 3000 cm^{-1} die CH-Streckschwingungen. Die ν_8 Ring-Atmungsschwingung hat eine Koinzidenz mit Linien des CO_2 -Lasers. Die Abb. 18 zeigt die antisymmetrische Ring-Atmungsschwingung ν_8 des Pyridinmoleküls. Das dazugehörige Dipolmoment weist in Richtung der molekularen Symmetrieachse, die durch das Stickstoffatom verläuft.

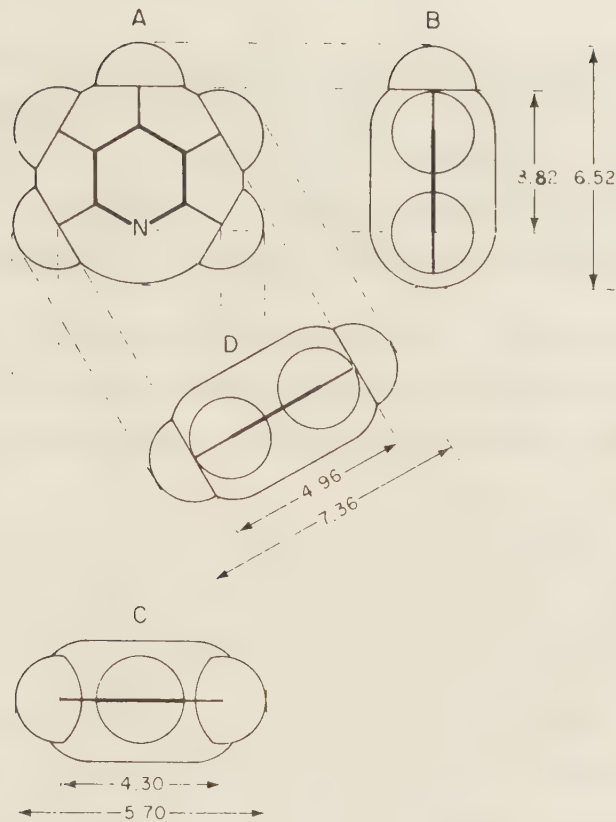


Abb. 17: Struktur von Pyridin mit den van der Waalsschen Radien. Nicht eingezeichnet sind der C-C-Abstand ($1.4 \text{ \AA}$) und der C-H-Abstand ($1.08 \text{ \AA}$) /67/.

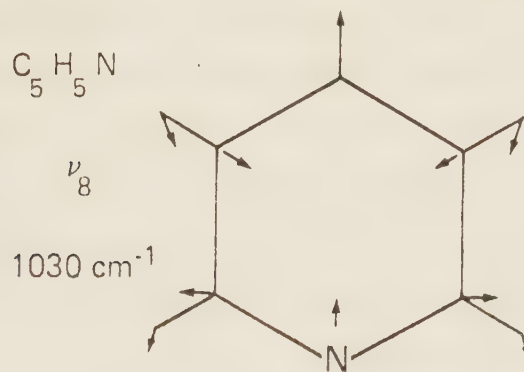


Abb. 18: Antisymmetrische Ring-Atmungsmode ν_8 von Pyridin. Die Pfeile zeigen die Schwingungsrichtung der Atome an.

Das Molekül adsorbiert bei Zimmertemperatur auf Metalloberflächen, ohne zu zerfallen /67/. Messungen an der Ring-Atmungsschwingung von Pyridin, das auf verschiedenen Metallen adsorbiert wurde, zeigen, daß eine geringe Linienverschiebung im Vergleich zur Gasphase auftritt.

Zur Spektroskopie von Adsorbaten an Oberflächen steht eine reichhaltige Auswahl von Methoden zur Verfügung /68/. Die folgenden Abschnitte geben einen Überblick.

Da Pyridin eine sehr große Verstärkung des Ramaneffektes an Oberflächen zeigt, ist es eine der Modellsubstanzen für das Studium des oberflächenverstärkten Ramaneffekts (SERS = surface-enhanced Raman scattering) geworden /69/. Aus solchen Messungen geht hervor, daß bei ungefähr einer Monolage, das sind $6 \cdot 10^{14}$ Moleküle/cm², Resonanzen bei 988 cm⁻¹ und 1028 cm⁻¹ im Spektralbereich der CO₂-Laserlinien liegen /70/. Andere SERS-Messungen /71/ zeigen, daß Lage und Auftreten dieser Resonanzen im Spektrum stark von der Bedeckung abhängen.

Genauere Information über die Schwingungsmoden im Bereich um 10 µm wurden mit der Elektronen-Energieverlustspektroskopie (EELS = electron energy loss spectroscopy oder HREELS = high resolution EELS) gewonnen. Bei dieser Methode trifft ein monoenergetischer Elektronenstrahl von typisch 5 eV auf die Oberfläche. Infolge der Kopplung an Vibrationsmoden der adsorbierten Moleküle wird ein kleiner Teil der Elektronen inelastisch gestreut. Dieser Teil wird energieweise selektiv nachgewiesen.

Abbildung 19 zeigt Energieverlustspektren von Pyridin, das auf einer Pt(100)-Oberfläche adsorbiert ist. Bei einer Temperatur von 300 K sind bei verschiedener Bedeckung zwei Spektren aufgenommen. Im Fall der niedrigen Bedeckung, d.h. bei einer Begasung von 0,2 Langmuir, wird die Hauptresonanz bei 780 cm⁻¹ der phasengleichen Bewegung

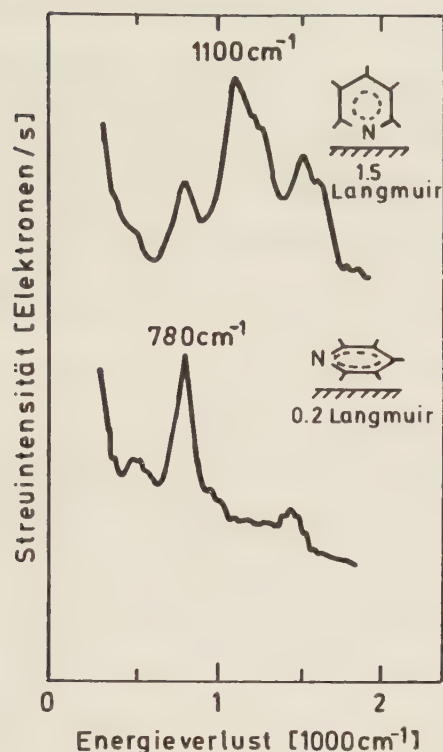


Abb. 19: Energieverlustspektrum (EELS) von Pyridin, das auf Pt(110) bei 300 K adsorbiert ist. 1 Langmuir = 10^{-6} Torr s. Die bedeckungsinduzierte Phasenänderung der Orientierung der Moleküle führt zu unterschiedlichen Spektren /68/.

aller Wasserstoffatome aus dem aromatischen Ring zugeordnet, was ein klares Indiz dafür ist, daß die Molekülebene parallel zur Oberfläche steht. Höhere Bedeckungen erzwingen eine Reorientierung der Moleküle in eine aufrechte Lage, wobei das Elektronenpaar des Stickstoffs an der Bindung zur Oberfläche beteiligt ist. Dies geht aus dem zweiten Spektrum der Abb. 19 hervor, das bei 1,5 Langmuir aufgenommen wurde und das sich durch starke Bänder im Bereich von $1100 - 1300 \text{ cm}^{-1}$ auszeichnet.

EELS-Spektren haben eine Auflösung von normalerweise 10 meV (80 cm^{-1}). Bessere Linienbreiten zeigen die mit optischen oder Infrarotmethoden erhaltenen Spektren. Das

Infrarotdesorptionsspektrum /72/ von auf Silber adsorbiertem Pyridin, das mit einem gepulsten CO_2 -Laser aufgenommen wurde, der mit einem Gitter von Linie zu Linie verstimmt werden konnte, zeigt, daß die Ring-Atmungsmode für adsorbierte Moleküle nur schwach verschoben, aber auf $\text{ca. } 10 \text{ cm}^{-1}$ verbreitert ist. Die Verschiebung beträgt je nach Substrat weniger als 5 cm^{-1} gegenüber der Gasphase.

Eine weitere Methode zur Untersuchung der Schwingungsmoden von Molekülen, die auf Metalloxidoberflächen adsorbiert sind, stellt die inelastische Tunnelspektroskopie (IETS = inelastic electron tunneling spectroscopy) dar. Die auf das Oxid aufgebrachten Moleküle werden mit einer zweiten Metallschicht abgedeckt. Das IETS-Spektrum wird aus der zweiten Ableitung d^2I/dV^2 der Strom-Spannungs-Kennlinie erhalten. Die Abb. 20 zeigt ein mit der Methode des inelastischen Elektronentunnels gewonnenes Spektrum von Pyridin, welches in das Oxid eines Aluminiumsubstrats eingebracht und mit einer Bleischicht abgedeckt wurde.

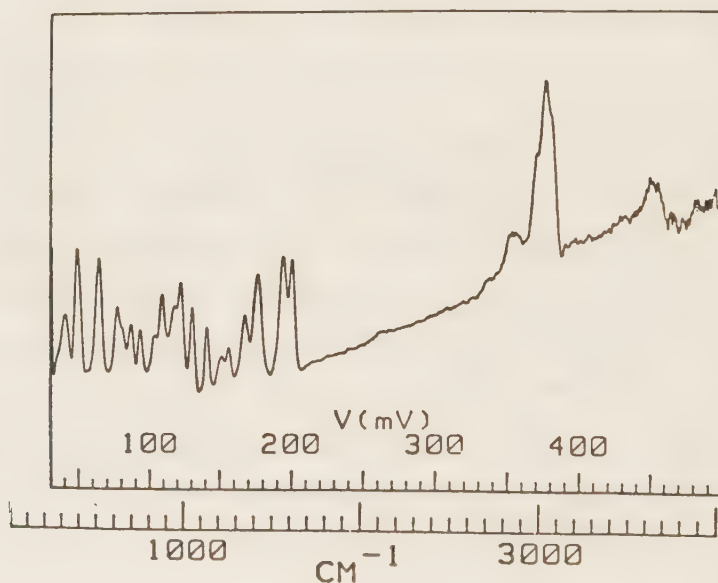


Abb. 20: Inelastisches Tunnelspektrum von Pyridin, das zwischen eine oxidierte Aluminium- und eine Bleischicht präpariert wurde /73/.

IV.4 Spektroskopie mit der MVM-Diode

Analog zur herkömmlichen Tunnelspektroskopie sollte es auch möglich sein, mit der Vakuum-Tunneldiode inelastische Spektren von adsorbierten Molekülen zu gewinnen. Dieses Verfahren hätte gegenüber der herkömmlichen Tunnelspektroskopie große Vorteile. Zum einen sind die Moleküle nicht zwischen einer Metalloberfläche und einer Oxidschicht eingeschlossen, so daß gleichzeitig auch noch andere Oberflächenuntersuchungsmethoden zur zusätzlichen Charakterisierung der Schicht angewendet werden können. Zum anderen stellt die Tunneldiode eine lokale Sonde dar, mit der einzelne Moleküle - oder bei größeren Molekülen sogar Molekülteile - nachgewiesen und analysiert werden können. Ähnlich wie bei der herkömmlichen Tunnelspektroskopie müßte zur Erzielung schmaler Linienbreiten die Tunneldiode bei tiefer Temperatur betrieben werden.

Eine weitere Art der Spektroskopie mit der MVM-Diode wird möglich durch die Einkopplung von frequenzveränderlichem Laserlicht. Ist die Frequenz des Lasers in Resonanz mit den Schwingungsmoden adsorbierter Moleküle, so ändert sich (1) die Austrittsarbeit der Elektronen, da eine Schwingungsanregung auch eine Umlagerung der Elektronenkonfiguration im Molekül bewirkt; (2) der effektive Abstand der Wolframspitze zur Oberfläche durch den anharmonischen Schwingungsterm und die nichtlineare Strom-Spannungskennlinie; und (3) die Temperatur in der Tunnelregion durch die Relaxation der Moleküle. Alle drei Effekte führen zu einer Erhöhung des Tunnelstroms, wenn die Laserfrequenz in Resonanz ist.

Die beiden beschriebenen Arten der Spektroskopie mit der Tunneldiode sind für die Untersuchung von Adsorbaten von großem Vorteil, da sie eine Energieauflösung mit der räumlichen Auflösung des Rastertunnelmikroskops verknüpfen. Allerdings ergeben sich auch eine Reihe von Schwierigkei-

ten. Das zwischen den Elektroden der Diode herrschende große elektrische Feld kann schon beim blanken Metall zum Aufreißen der Oberfläche führen /18/. Sind auf dem Metall nun Moleküle adsorbiert, so können diese durch das Feld verzerrt werden, als Ganzes ihre Lage zur Metalloberfläche ändern, wandern, desorbieren, oder dissoziieren.

Die ν_8 -Ring-Atmungsmodus des von uns adsorbierten Pyridin kann mit beiden Methoden untersucht werden. Aus den oben genannten Messungen ist klar, daß die Resonanz bei einer Photonenenergie von ungefähr 1035 cm^{-1} bzw. einer Elektronenenergie von 128 meV liegt /72/. Diese Energie ist sowohl durch die CO_2 -Laser, als auch durch Variation der Diodenspannung erzeugbar.

V. Apparatur

Überblick

Durch die Metall-Vakuum-Metalldiode fließt erst dann ein meßbarer Tunnelstrom, wenn die Wolframspitze bis auf ungefähr $20 \text{ \AA}$ an die Metallgegenelektrode herangefahren ist. Da es nicht möglich ist, diesen Abstand mit dem Lichtmikroskop zu kontrollieren, geschweige denn von Hand zu justieren, ist ein automatisiertes, ruckfreies Stellitelement nötig. Dazu bietet sich ein elektrisch angesteuerter Piezotranslator an. Binnig et al. /1/ entwickelten dazu die "Laus".

Wir benutzen ein anderes, nicht repetierlich arbeitendes piezoelektrisches Stellitelement. Die folgende Überlegung soll dessen Dimensionierung erläutern: soll die Abstandsänderung der Wolframspitze zur Oberfläche auf $0,1 \text{ \AA}$ genau bestimmt werden können und nimmt man ein Stellitelement, das eine Dynamik von 10^6 hat, so erhält man einen maximalen Abstand von $10 \text{ \mu m}$. Eine elektrische Ansteuerung, die auf 10^{-6} stabilisiert ist, läßt sich aus kommerziell erhältlichen Komponenten aufbauen. Also wurde eine Halterung der Tunnelodiode gebaut, die ein mechanisches Heranfahren der Spitze auf $10 \text{ \mu m}$ erlaubt. Die verbleibenden $10 \text{ \mu m}$ werden durch das piezoelektrische Stellitelement überwunden. Die Einjustierung der Spitze mit einer Mikrometerschraube unter dem Sichtmikroskop auf einen Abstand von weniger als $10 \text{ \mu m}$, das anschließende Festklemmen der Schiene bei diesem Abstand und der Einbau der gesamten Anordnung in die Apparatur ist nicht einfach, hat sich aber als praktikabel erwiesen.

Da der Tunnelstrom sehr empfindlich vom Abstand der Spitze zur Oberfläche abhängt - eine Abstandsänderung um ein $\text{\AA}$ strom verzehnfacht den Strom - ist es wesentlich, eine gute Schwingungsisolierung von Schall und Erschütterung des Labors zu erreichen. Trotzdem würde die Spitze

durch Schwankungen im Tunnelstrom infolge von Bedeckungsfluktuationen und Temperaturdrift zerstört werden, wenn dieser nicht auf einen konstanten Wert geregelt würde. Der Tunnelstrom dient dabei als Führungsgröße für einen Integralregler, der auf das piezoelektrische Stellitelement wirkt.

Die Tunnelodiode wird in eine Ultrahochvakuumapparatur eingebaut, um definierte Metalloberflächen und Adsorbatschichten präparieren zu können. Alle im Vakuumgefäß befindlichen Elemente sind deshalb ausheizbar und haben einen geringen Dampfdruck.

Die Halterung der MVM-Diode ist auf einer festen Platte montiert, die - akustisch isoliert - am Deckelflansch des Vakuumgefäßes aufgehängt ist. Die elektrischen Zuführungen sind so bemessen, daß sie die Schwingungsisolierung, die innerhalb des Vakuums aus einem zweistufigen System von Zugfedern und Wirbelstrombremse besteht, nicht überbrücken.

Große Aufmerksamkeit erforderte die Einkopplung des Laserlichts in die Tunnelodiode. Sie hat eine Reihe von Anforderungen zu erfüllen. Da während des Betriebs der MVM-Diode die Vibrationsisolierung nicht überbrückt werden darf, konnte auf der Platte selbst keine Justiermöglichkeit installiert werden. Eine Justierung der Anordnung für die Einkopplung des CO_2 -Laserstrahls mit Hilfe eines kollinearen HeNe-Laserstrahls erfordert eine achromatische Optik. Auch der Einstrahlwinkel des CO_2 -Laserlichts auf die Wolframspitze sollte veränderlich sein, da der Winkel, unter dem die Hauptkeule der Richtcharakteristik erscheint, je nach Keilwinkel der Spitze unterschiedlich ist.

Diese Anforderungen konnten mit folgender Anordnung erfüllt werden: Als fokussierendes Element wurde ein außeraxial geschnittenes Paraboloid gewählt. Es wurde zusammen mit der MVM-Diode fest auf der Grundplatte montiert, so daß

die Tunnelregion im Fokus steht. Eine Änderung des Einstrahlwinkels ist nun durch seitliches Versetzen des parallel zur optischen Achse des Paraboloids einfallenden Laserstrahls möglich, ohne daß der Fokus auswandert. Der Laser strahlt von oben in die Vakuumapparatur, so daß die gesamte Einheit inklusive der elektrischen Zuführungen und der Optik für den Laserstrahl nur am Deckelflansch befestigt ist. Die Aufhängepunkte der Federungs- und Dämpfungseinheit sind durch Schiebedurchführungen auf dem Deckelflansch in der Höhe verstellbar. Damit ist eine Regulierung der Höhe und der Neigung der Platte möglich. Die einzige Justiermöglichkeit bei geschlossener Vakuumapparatur besteht also darin, die Grundplatte waagrecht zu stellen, so daß der Laserstrahl wieder parallel zur optischen Achse ins Paraboloid trifft und auf die Tunnelregion fokussiert wird. Dies hat sich als ausreichend erwiesen.

Die Laser stehen zusammen mit der Vakuumapparatur auf einem Granittisch, so daß eine starre Kopplung gegeben ist. Die Granitplatte selbst ist auf Luftfedern gelagert, um Vakuumapparatur und Laser von den Erschütterungen des Labors zu entkoppeln.

Für die Untersuchung der Einkopplung des Laserlichts und für die Anregung der in der MVM-Diode adsorbierten Pyridinmoleküle wird ein über ein Gitter abstimmbarer CO_2 -Laser verwendet, da dessen Linienspektrum Koinzidenzen mit der ν_8 -Vibrationsmode hat. Das Linienprofil der ν_8 -Mode des adsorbierten Pyridins ist gegenüber der Gasphase stark verbreitert.

Eine Liste der in diesem Kapitel beschriebenen Produkte befindet sich im Anhang.

V.1 Die Tunneldiode

Die Halterung der Tunneldiode ist in Abb. 21 dargestellt. Sie besteht im wesentlichen aus zwei Teilen. Auf einem Teil sitzt die Wolframspitze (rechts in der Abbildung), welche über einen Piezotranslator auf einen Klemmblock montiert ist, sowie zwei Steckkupplungen für sämtliche elektrischen Zuführungen der Funktionseinheit.

Der andere Teil besteht aus der Einkristallprobe samt Feinverschiebung in x- und y-Richtung.

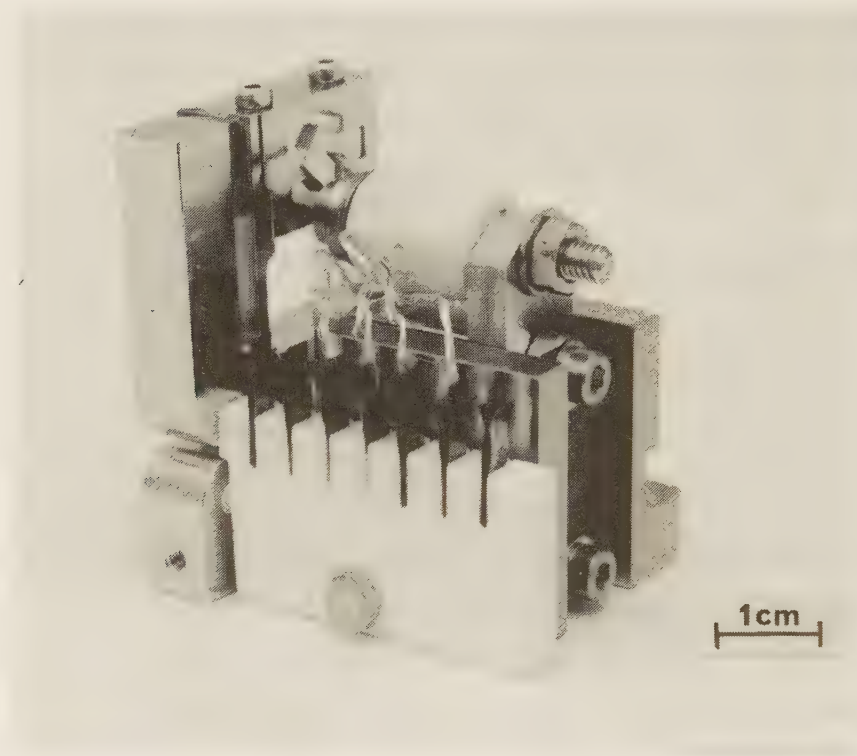


Abb. 21: Die Halterung der MVM-Diode

a) Spitze und Verschiebung senkrecht zur Probenoberfläche

Die Wolframspitze wird aus einem polykristallinen Wolframdraht mit Durchmesser 0,51 mm durch elektrolytisches Ätzen hergestellt. Die Spitzen haben einen Krümmungsradius von ungefähr 0,2 μm und einen Keilwinkel von ca. 15°.

Abbildung 22 zeigt die Aufnahme einer solchen Spitze mit dem Rasterelektronenmikroskop.

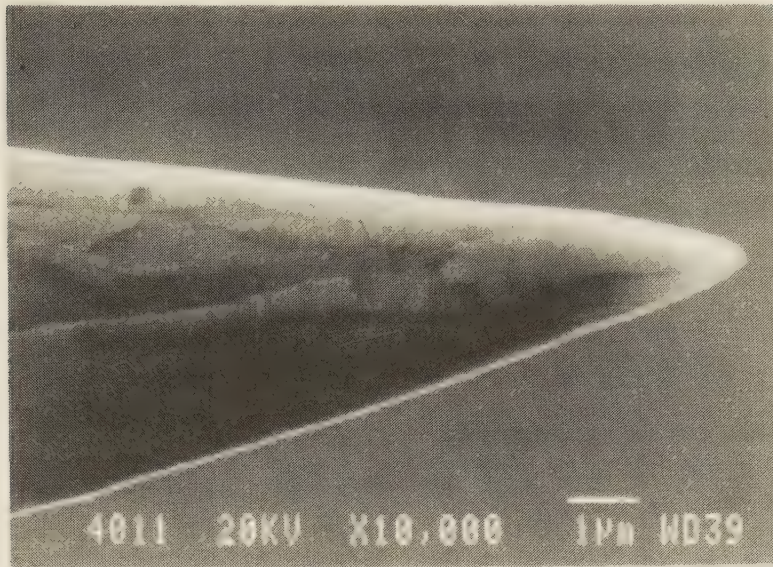


Abb. 22: Die Wolframspitze. Die weiße Linie am unteren Bildrand markiert eine Länge von 1 µm

Da die Wolframdrähte durch Ziehen hergestellt werden, tritt eine Vorzugsorientierung der Kristallite entlang der Drahtachse auf. Die elektrolytisch geätzte Spitze ist immer viel kleiner als ein Kristallit; deshalb besteht die vorderste Spitze des Wolframwhiskers aus einem Einkristall mit mehreren (111) Flächen mit gemeinsamer [110] Achse entlang des Whiskers /47/.

Der Draht wird auf einen Edelstahlträger punktgeschweißt und abgeschnitten, so daß nur noch ein kegelförmiger Teil übrigbleibt. Dies ist in Abb. 23 zu sehen.



Abb. 23: Die Wolframspitze auf dem Edelstahlträger. Die weiße Linie am unteren Bildrand markiert die Länge von 1 mm.

Ein am Träger angeschweißter Golddraht dient zur Kontaktierung der Spitze. Der Edelstahlträger sitzt auf einem Edelstahlring, welcher seinerseits isoliert gegen das piezoelektrische Stellelement montiert ist.

Das piezoelektrische Stellelement besteht aus zwei Segmenten mit zwei bzw. 16 Scheiben aus Piezo-Keramik, die einen Durchmesser von 10 mm und eine Dicke von 0,5 mm haben. Das vordere Segment aus zwei Scheiben dient zur Feinverstellung der Spitze und ist an den unten beschriebenen Integralregler angeschlossen. Aus der Eichkurve für diesen Teil des Stellelements kann die Empfindlichkeit zu 11 Å/V und die Hysterese zu maximal 15 % im Großsignalverhalten abgelesen werden. Das hintere Segment aus 16 Scheiben dient zur Grobverstellung. Es wird von einem auf 1 mV stabilisierten Netzgerät angesteuert und hat bei dessen Maximalspannung von 1 kV einen Hub von 11 µm . Das piezoelektrische Stellelement ist auf einem Stahlwinkel befestigt, der zwischen den Backen eines Klemmblocks gehalten wird. Diese Teile der Halterung sind im rechten Teil der Abb. 21 zu sehen.

Die beiden elektrischen Kupplungen, die am Klemmblock angeschraubt sind, bestehen aus geschlitzten Keramikplatten, in die Metallstreifen geklemmt sind. Zwischen die Metallstreifen können Drähte verschiedener Dicke gespannt und somit verbunden werden.

b) Einkristallprobe, Verschiebung senkrecht zur Spitze

Der Iridiumeinkristall hat die Abmessungen $5 \times 5 \times 2 \text{ mm}$. Seine großen Flächen sind mit einer (111)-Orientierung geschnitten. Sie wurden mechanisch auf ein $1/4 \text{ µm}$ poliert und anschließend elektropoliert. Der Kristall wird durch zwei Keramikstäbchen aus Macor gehalten. Zwischen Macor und Einkristall ist auf der einen Seite die elektrische Kontaktierung des Kristalls und auf der anderen Seite ein

durch Glimmer isoliertes Pt-IR/Pt-Thermoelement eingeklemmt. Die Keramikstäbchen sind in einem Edelstahlgehäuse befestigt, welches vor dem Einbau elastisch verformt wurde. Auf diese Weise wird die Einkristallprobe dauernd unter mechanischer Spannung zwischen den Keramikstäbchen gehalten. Das Edelstahlgehäuse kann durch zwei Piezoplatten seitlich und nach oben bewegt werden. Die Piezoplatten ermöglichen eine Rasterbewegung von jeweils $1,5\text{ }\mu\text{m}$ bei einer Maximalspannung von $2,5\text{ kV}$. Sie werden ebenso wie das Edelstahlgehäuse mit dem Iridiumeinkristall durch die elastische Verformungsspannung der sie tragenden Stahlplatte gehalten. Diese ist links in Abb. 21 zu erkennen.

c) Justierung der Spitze beim Zusammenbau

Der Abstand der Spitze zur Oberfläche des Iridium-Kristalls muß beim Zusammenbau auf einen Abstand justiert werden, der geringer ist als der Hub des piezoelektrischen Stellelements von $11\text{ }\mu\text{m}$. Dazu wird der im Klemmblock laufende Stahlwinkel, auf der das Stellelement und die Wolframspitze montiert sind, unter dem Mikroskop mit einem Mikrometer so weit verschoben, bis der Abstand von Spitze zu Oberfläche kleiner als $10\text{ }\mu\text{m}$ ist. Dann wird der Klemmblock zugezogen und der Abstand ist fixiert. Daraufhin ist die Tunneldiode betriebsbereit und die unten beschriebene Abstandsregelung sorgt für die Einstellung eines konstanten Tunnelstroms. Bemerkenswert ist, daß $\approx 99,98\%$ der gesamten Anfahrstrecke von ca. $10\text{ }\mu\text{m}$ im "Blindflug" absolviert werden. Erst ab einer Entfernung von ungefähr $20\text{ }\text{\AA}$ erhält die Regelung eine von Null verschiedene Führungsgröße.

V.2 Aufhängung der MVM-Diode und Einkopplung des Lasers

Die MVM-Diode ist so im Vakuumgefäß aufgehängt, daß eine hohe Entkopplung von Schall und Erschütterung des Labors erzielt wird. Dabei muß die Einkopplung des Lasers in die MVM-Diode auf eine Weise erfolgen, die trotz der weichen Aufhängung eine konstante Fokussierung in die Tunnelregion garantiert.

Die Vibrationen werden durch eine zweistufige passive Federung und Dämpfung im Vakuumgefäß entkoppelt. Jede Stufe besteht aus drei hitzebeständigen Zugfedern mit Teflonaufhängung und einer magnetischen Wirbelstrombremse. Die beiden hintereinandergeschalteten Stufen haben eine durch Federkonstante und Gewicht bestimmte Resonanzfrequenz von 11 Hz für die obere und 6 Hz für die untere Stufe. Hochfrequente Schwingungen, die sich auf dem Federstahl fortpflanzen, werden an den Teflonaufhängungen reflektiert. Die magnetische Wirbelstrombremse, die aus zylindrisch um ein Kupferrohr angeordneten Permanentmagneten besteht, hat die Aufgabe, die großen Auslenkungen im Bereich der Resonanzfrequenz zu bedämpfen, deren Ursache die hohe Federgüte ist. Die untere Stufe besteht aus einer Platte, auf der die Halterung der Tunnelodiode, ein Umlenkspiegel und das Paraboloid angeschraubt sind. Dies zeigt Abb. 24. Der Laserstrahl wird durch ein vitongedichtetes BaF_2 -Fenster im Deckelflansch der UHV-Apparatur über den Umlenkspiegel und das Paraboloid auf den Tunnelübergang fokussiert. Der Parabolspiegel ist außeraxial geschnitten und ermöglicht einen beugungsbegrenzten Brennfleck in einem Abstand von 61 mm. Durch Parallelversetzen des Laserstrahls ist es möglich, den Einstrahlwinkel zur Wolframspitze um etwa 26° zu variieren.

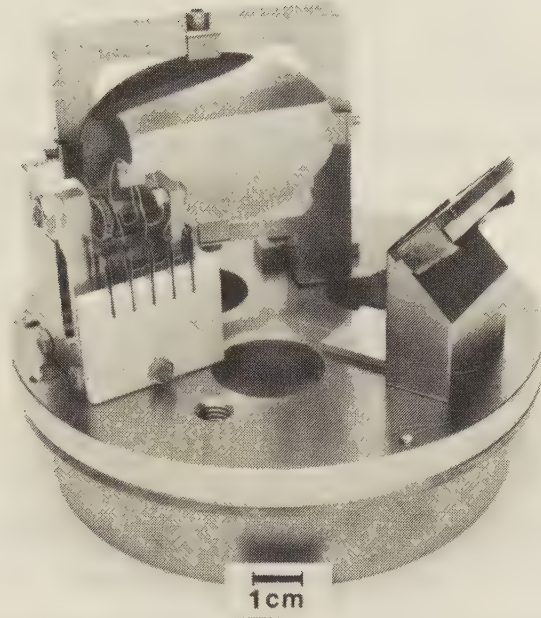


Abb. 24: Edelstahlplatte mit Halterung der Tunnelodiode, Parabolspiegel und Umlenkspiegel. Das Kupferrohr unter der Platte ist Teil der magnetischen Wirbelstrombremse

V.3 Meß- und Regelkreis

a) Der Meßkreis

Zwischen Wolframspitze und Metallprobe wird eine kleine Spannung von typischerweise 0,1 V angelegt. Dabei liegt die Metallprobe im allgemeinen am positiven Pol. Der über die Tunnelodiode fließende Strom wird mit einem schnellen Elektrometerverstärker gemessen. Dieser gibt am Ausgang eine Spannung von 0 bis 10 V ab, die dem Tunnelstrom proportional ist. Seine Verstärkung läßt sich zwischen 10^3 V/A und 10^{11} V/A in Dekaden einstellen. Meist wurde bei 10^9 V/A gearbeitet. Die Grenzfrequenz dieses Stromver-

stärkers kann durch ein internes Tiefpassfilter zwischen 20 KHz und 1 Hz variiert werden. Sie muß sorgfältig eingestellt werden, da die Ausgangsspannung des Elektrometerverstärkers auch als Führungsgröße für die Regelung dient. Wird die Grenzfrequenz zu hoch gewählt, so ist das Signal stark verrauscht; ist sie zu niedrig, so gerät der Regelkreis ins Schwingen. Sie wird im allgemeinen auf 5 KHz eingestellt.

b) Der Regelkreis

Eine elektromechanische Regelung sorgt dafür, daß der Abstand von Spitze zu Oberfläche laufend so angepaßt wird, daß ein konstanter Strom fließt. Sie besteht aus einem Integralregler, der es gestattet, den Abstand fein und schnell zu regeln sowie einem langsamen, groben Teil, der dann aktiviert wird, wenn der Integralregler an seine Grenze kommt. Dies verhindert, daß bei Temperaturschwankungen die Spitze durch ungleiche Längenausdehnung der mechanischen Teile in die Oberfläche rammt, wenn der Maximalhub des Feinreglers überschritten ist. Durch die Ausbildung des Reglers als Integrator ist die bleibende Regelabweichung unterdrückt.

Die Abb. 25 zeigt den Meß- und Regelkreis der MVM-Diode. Die Ausgangsspannung des Stromverstärkers wird auf den Differenzeingang des Reglers gegeben und mit dem eingestellten Sollwert verglichen. Das Integral der Differenzspannung treibt den vorderen Teil des Piezotranslators. Das Reglerverhalten ist in Abb. 26 dargestellt.

Die Schleifenverstärkung läßt sich über den Integralregler und Stromverstärker um 8 Zehnerpotenzen verändern. Sie wird so gewählt, daß Resonanzen von Piezokeramiken und mechanischen Teilen den Regelkreis nicht ins Schwingen bringen. Solche Schwingungen treten bei Resonanzen unterhalb derjenigen Frequenz auf, bei der die Schlei-

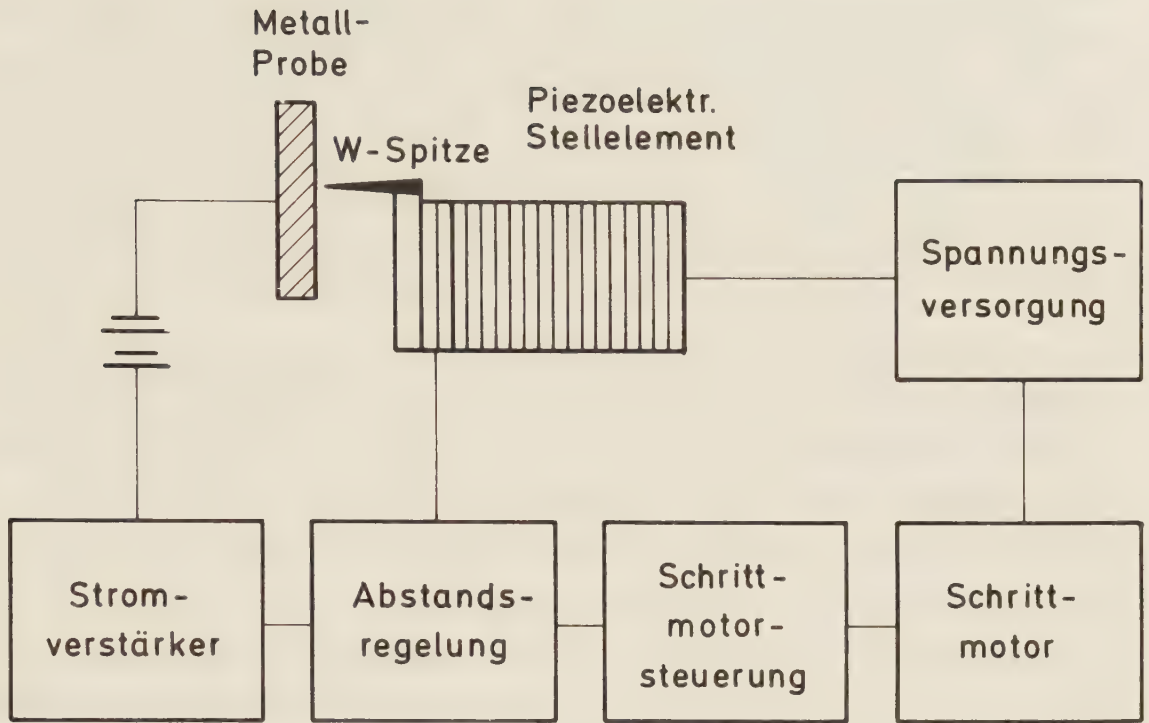


Abb. 25: Der Regel- und Meßkreis

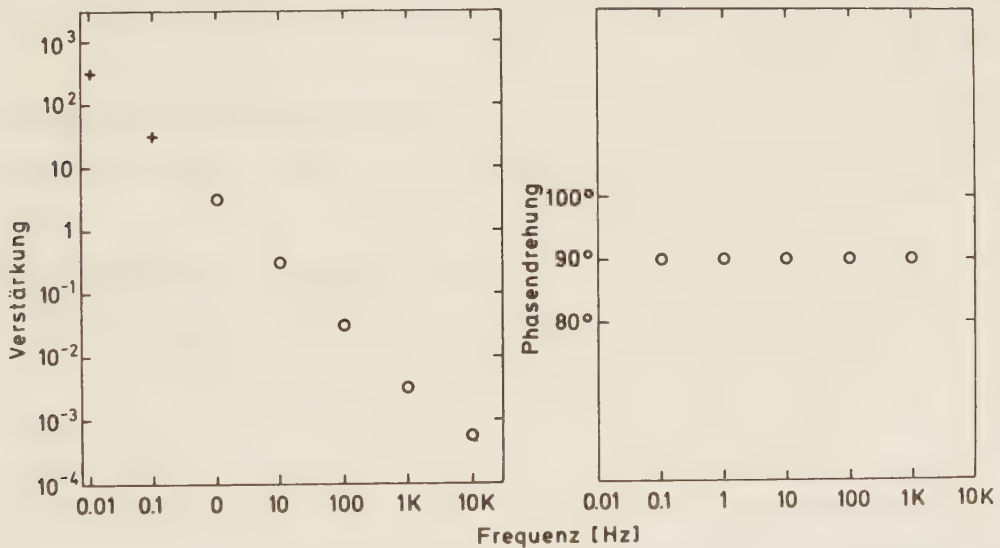


Abb. 26: Verstärkung und Phasendrehung des Abstandsreglers für eine Integrationszeit von 1s. Die mit + gekennzeichneten Werte wurden mit einer Integrationszeit von 100 s gemessen und hochextrapoliert.

fenverstärkung gleich Eins ist. Dann bewirken nämlich die Phasendrehungen, die die Resonanz begleiten, eine Rückkopplung des Regelsignals mit falschem Vorzeichen, und das System schaukelt sich auf. Die Verstärkung wird in der Regel so gewählt, daß die Frequenz, bei der die Schleifenverstärkung gleich Eins wird, bei 10 KHz liegt. Die Ausgangsspannung des Integralreglers von -10 V bis +10 V entspricht einem Hub der Spitze bzw. einer Abstandsänderung von Spitze zu Metalloberfläche von 220 Å.

Wenn die Ausgangsspannung einen einstellbaren Grenzwert überschreitet, wird der langsame Teil der Regelung aktiviert, und eine Schrittmotorsteuerung angesprochen. Der Schrittmotor sitzt auf der Potentiometerwelle eines stabilisierten Hochspannungsnetzgeräts, welches den hinteren Teil des Piezotranslators antreibt. Die Schrittmotorsteuerung bleibt so lange aktiviert, bis die Ausgangsspannung des schnellen Reglers einen zweiten Schwellenwert unterschreitet, der weiter innerhalb des Regelbereichs der schnellen Regelung liegt. Solche Start- und Stoppschwellen für den langsamen Regelteil existieren jeweils für den positiven und den negativen Spannungsbereich des schnellen Reglers.

Typische Anstiegszeiten für den langsamen Teil der Regelung liegen bei 0,5 V/s, was einer Annäherungsgeschwindigkeit von 56 Å/s entspricht.

Dies ist auch die Geschwindigkeit, mit der die Spitze beim Start herangefahren wird. Bei reiner Metalloberfläche und 10 V Diodenspannung zwischen Wolframspitze und Metallprobe setzt dann der Tunnelstrom bei Abstand von ca. 20 Å ein. In diesem Moment wird der durch den langsamen Zweig des Reglers verursachte Vortrieb von der Feinregelung kompensiert, bis dieser ruhig steht.

Die Regelung besorgt sowohl das Heranfahren an die Oberfläche als auch den stationären Betrieb vollautomatisch.

V.4 Vakuumapparatur

Die Ultrahochvakuumapparatur besteht im wesentlichen aus einem Doppelkreuzstück NW 150 und einem Pumpen- und Druckmeßsystem, mit dem ein Druck von $< 2 \cdot 10^{-10}$ mbar während des Experiments erzielt werden kann. Die Halterung der Tunneldiode und die Einkoppeloptik des Lasers sind am Deckelflansch angebracht. Der Gaseinlaß in den Rezipienten geschieht durch ein manuelles Dosierventil. Dabei wird die gesamte Vakuumkammer mit Pyridin begast. Der Partialdruck kann mit einem Quadrupolmassenfilter gemessen werden. Eine Ionenkanone dient zur Säuberung der zu untersuchenden Iridiumeinkristalloberfläche und ein Sichtflansch zur Überprüfung der Fokussierung der Laser auf die Spitze. Die gesamte Vakuumapparatur ist ausheizbar. Die Ausheiztemperatur ist durch die Temperaturfestigkeit des Piezotranslators auf 180° C begrenzt.

Ein UHV-Booster und eine Turbomolekularpumpe samt Vorpumpen bildet das Pumpsystem. Die Turbomolekularpumpe ist durch ein Eckventil mit dem Rezipienten verbunden und wird bei laufendem Experiment abgetrennt und ausgeschaltet. Dann pumpt nur noch der UHV-Booster. Auf diese Weise wird der Enddruck der Vakuumapparatur erreicht, ohne daß die Vibrationen der Turbomolekularpumpe die laufende MVM-Diode stören. Der UHV-Booster stellt ein Kombinationsgerät aus einer Ionenzerstäuberpumpe, die als Triode arbeitet, und einem Titanverdampfer dar.

V.5 Das Lasersystem

Der von uns benutzte Kohlendioxid-Laser kann wie folgt charakterisiert werden. Er ist ein kontinuierlicher Laser, der im Einmodenbetrieb läuft und dessen Strahl linear polarisiert ist. Seine Ausgangsleistung beträgt

1,5 W auf den stärksten Linien. Er läßt sich mit einem Gitter von Linie zu Linie abstimmen. Der Auskoppelspiegel ist auf einen Piezotranslator geklebt, um die Länge des Resonators variieren zu können. Damit können dessen Eigenresonanzen über die Verstärkungskurve des Kohlendioxidmediums hinweg geschoben werden. Der Auskoppelspiegel hat einen Reflexionskoeffizienten von 97 %. Das erzielbare Linienspektrum des CO₂-Lasers erstreckt sich somit in 4 Bändern von 9,17 µm bis 10,96 µm.

Der Piezotranslator dient auch als Stellglied für die Intensitätsregelung. Die aktive Regelung des CO₂-Lasers ist notwendig, da die MVM-Diode sehr empfindlich auf Intensitätsschwankungen reagiert. Die Regelung ist in Abb. 27 dargestellt. Aus dem Laserstrahl wird mit einer entspiegelten Germaniumscheibe ca. 2 ‰ der Intensität ausgekoppelt und mit einem Chopper, pyroelektrischem Detektor und Lock-In-Verstärker gemessen. Ein PI-Regler koppelt die Abweichung vom Sollwert der Intensität wieder auf den Piezotranslator des Laserresonators zurück. Damit kann der CO₂-Laser auf 20 % - 80 % seiner Nennausgangsleistung gehalten werden. Die Langzeitdrift des geregelten Lasers beträgt so weniger als 1 ‰ der Ausgangsleistung. Nicht in Abb. 27 enthalten sind das Teleskop, mit dem der Strahl telezentrisch aufgeweitet wird, eine λ/2 Platte aus CdS, um die Polarisationsrichtung zu drehen, sowie der HeNe-Laser, dessen Strahl kollinear in den Infrarotstrahl eingeblendet wird, um diesen zu justieren. Die telezentrische Aufweitung des Strahls kurz nach dem Laser ist notwendig, um die Strahldivergenz zu verringern. Damit wird sowohl die Fokussierung des Strahls auf die MVM-Diode verbessert, als auch der Strahldurchmesser am Ort des Parabolspiegels etwa 3 m vom Laser entfernt verkleinert. Durch Verschiebung der Umlenkspiegel, die zur Führung des Strahls in die Vakuumapparatur dienen, wird der Strahl parallel versetzt. Damit kann der Einstrahlwinkel in die MVM-Diode verändert werden.

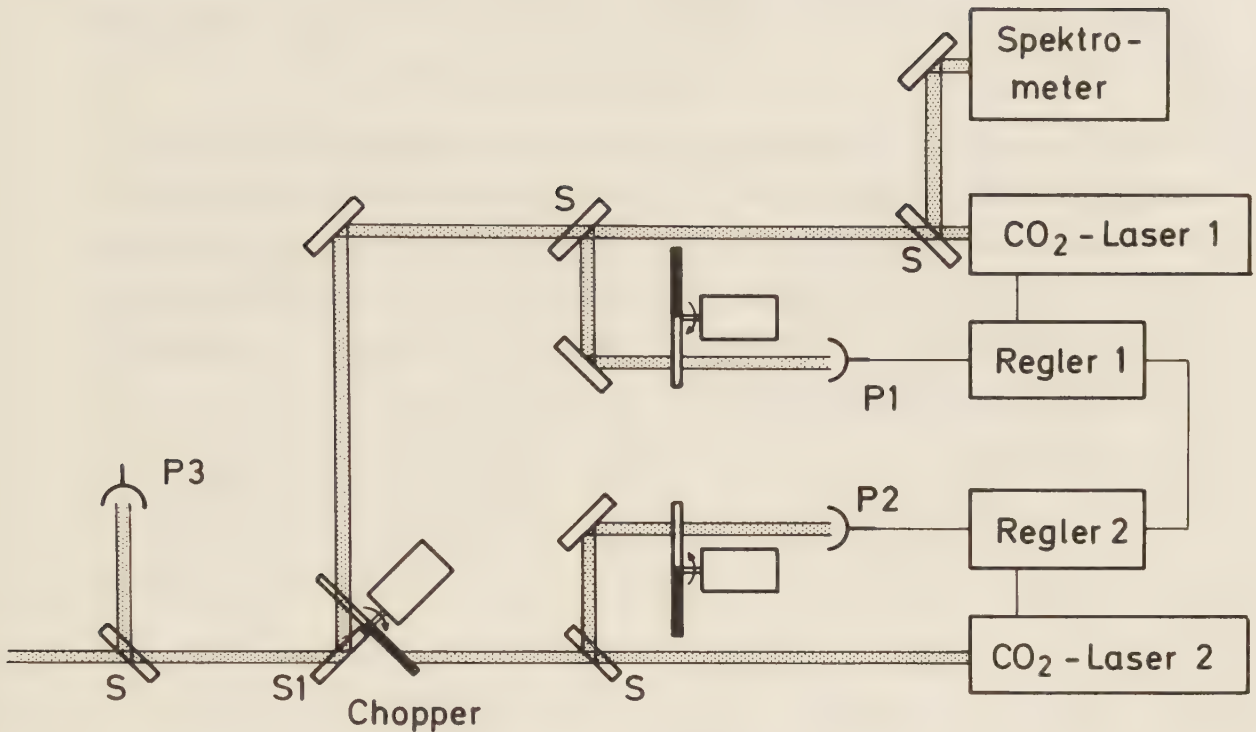


Abb. 27: Regelung und Zusammenführen der CO_2 -Laser.
P1, P2, P3 sind pyroelektrische Detektoren;
S, S1 sind Strahlteiler; Regler 1 und Regler 2
bestehen aus PI Regler und Hochspannungsverstärker.

Das Zusammenführen der beiden Laserstrahlen mit einem Chopper und Strahlteiler ist in Abb. 27 dargestellt. Die beiden Laser können durch Regelung auf gleiche Intensität gebracht werden. Für die Schwingungsanregung des adsorbierten Pyridins und deren Nachweis werden zwei CO_2 -Laser verwendet. Dabei wird die Frequenz eines Lasers auf eine Grundschiwingung des Pyridins eingestellt; der zweite Laser erzeugt eine Referenzfrequenz neben der Resonanz.

Das Zusammenführen der beiden Laserstrahlen mit einem Chopper und einem Strahlteiler ist in Abbildung 27 dargestellt. Die beiden Laserstrahlen können auf gleiche In-

tensität abgeglichen werden. Dadurch entsteht ein frequenzmodulierter Strahl, dessen Intensität nur an den Umschaltpunkten leicht schwankt. Ein solcher Strahl ließe sich durch Frequenzmodulation eines Lasers nicht erzeugen, da der Laser dazu über mehrere Linien hinweg gestimmt werden müßte.

Der Strahlteiler besteht aus einer ZnSe-Platte, die bei einem Einfallswinkel von 45° einen Reflexions- und Transmissionskoeffizienten von je 50 % hat. Der pyroelektrische Detektor P3 prüft die Intensitätsschwankungen des resultierenden Strahls. Sie betragen am Umschaltpunkt weniger als 5 % der Gesamtintensität.

VI. Messungen

VI.1 Charakterisierung der Tunneldiode

a) Die Strom-Abstandskennlinie

Ziel der Messung der Strom-Abstandskennlinie ist es, die effektive Austrittsarbeit und den Einfluß des Bildpotentials auf den Tunnelstrom zu bestimmen. Dazu wird eine Spannung von 10 mV an die Tunneldiode angelegt. Der Abstand der Spitze zur Oberfläche wird sinusförmig moduliert und der Tunnelstrom in Abhängigkeit dieser Modulation aufgezeichnet. In diesem Bereich niedriger Vorspannung ist die Gl. (3) gültig und die effektive Austrittsarbeit kann durch Auftragen von $\ln I(\Delta d)$ bestimmt werden. Der Regel- und Meßkreis ist in Abb. 28 skizziert.

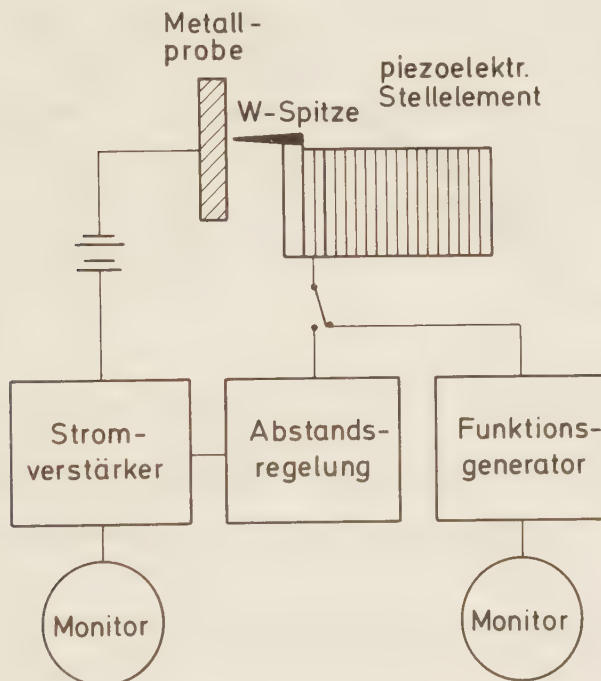


Abb. 28: Aufnahme der Stromabstandskennlinie $I(\Delta d)$
Die gezeigte Schalterstellung wird nur zur Messung der Kennlinie eingenommen.

Bei der Messung wird nach einer Anlaufphase kurzzeitig die Regelung aufgetrennt und statt der Regelspannung wird eine Spannung aus dem Funktionsgenerator auf die vorderen beiden Piezoscheiben gegeben. Diese besteht aus einem Gleichspannungsanteil sowie einer überlagerten Wobbelspannung. Der Gleichspannungsanteil entspricht dem alten Sollwert der Regelung. Die Wobbelspannung von $73 \text{ mV}_{\text{pp}}$ bei $0,2 \text{ Hz}$ bewirkt bei einer Empfindlichkeit der angesteuerten Piezoscheiben von $22 \text{ \AA/V}$ eine Modulation des Abstands d von Spitze zu Oberfläche um $1,6 \text{ \AA}$.

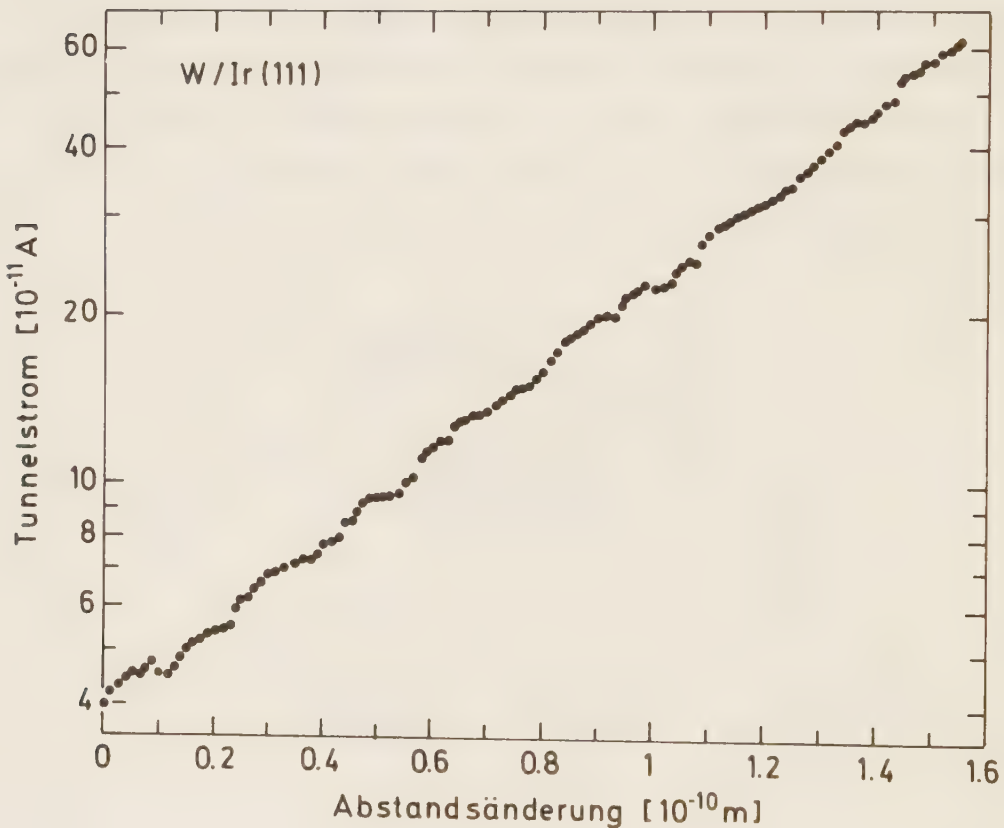


Abb. 29: Strom-Abstandskennlinie $I(\Delta d)$

Die Abb. 29 zeigt die Strom-Abstandskennlinie. Sie wird aus der arithmetischen Mittelung über 30 Perioden erhalten. Die Kennlinie hat in der halblogarithmischen Auf-

tragung eine Steigung von $10 \text{ \AA}^{-1}$, d.h. bei einer Abstandsänderung um $1 \text{ \AA}$ ändert sich der Strom um den Faktor 10. Nach Gl. (3) berechnet sich die effektive Austrittsarbeit zu $\bar{\phi} = 3,1 \text{ eV}$.

Messungen in anderen Strombereichen, die von $7 \cdot 10^{-8} \text{ A}$ bis $2 \cdot 10^{-12} \text{ A}$ durchgeführt wurden, zeigen, daß die effektive Austrittsarbeit über den ganzen Bereich erhalten bleibt.

Interpretation:

Andere Methoden zur Bestimmung von Austrittspotentialen wie thermionische /59, 60/ und Feldemission /61, 62/ ergeben Werte von 4,5 eV für W(111) und 5,7 eV für Ir(111). Die systematischen Abweichungen zwischen den mit verschiedenen Methoden gemessenen Werte betragen ungefähr 0,1 eV.

Der Mittelwert dieser beiden Werte liegt etwa 2 eV über dem hier ermittelten Betrag für die effektive Austrittsarbeit. Die Abweichung kann durch Beiträge von Bild-, Austausch- und Korrelationspotential erklärt werden /31, 32/. Mit den Gln. (5) und (6) erhalten Binnig et al. /31/ für ihre Messung einen Wert von 3,2 eV für die effektive Austrittsarbeit.

b) Die Messung des Abstands als Funktion der Vorspannung

Die Messung des Abstands d von der Spitze zur Oberfläche in Abhängigkeit der angelegten Spannung V_b wird bei konstantem Strom durchgeführt. Der Regler stellt dabei den Abstand so ein, daß bei jeder Spannung ein Strom von $5 \cdot 10^{-8} \text{ A}$ fließt. Die Spannung variiert sinusförmig von -0,6 V bis -17,5 V mit einer Frequenz von 0,05 Hz. Sie wird gleichzeitig mit dem Stellsignal des Reglers in einem Digitalspeicheroszilloskop abgespeichert. Aus dem

Stellsignal des Reglers berechnet sich über die Empfindlichkeit der angesteuerten Piezoscheiben von $22 \text{ \AA/V}$ die Abstandsänderung.

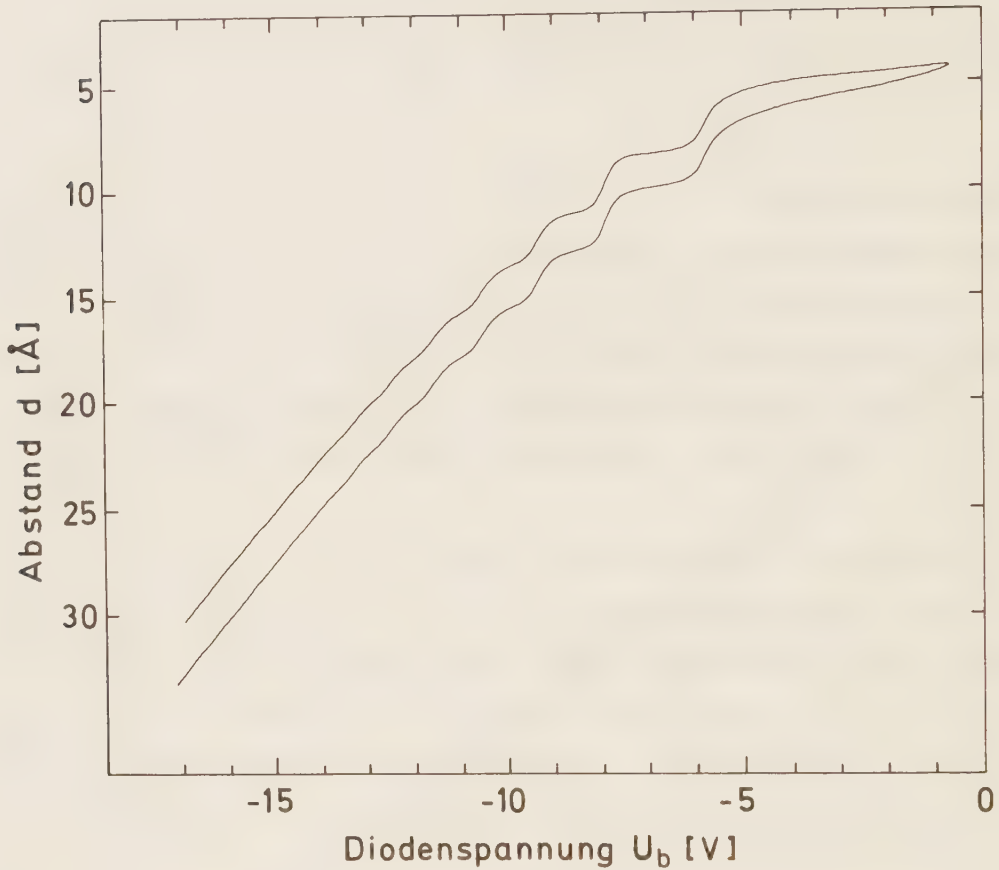


Abb. 30: Abstand d von Spitze zu Oberfläche in Abhängigkeit von der angelegten Spannung U_b

Diese Kennlinien bleiben unverändert, wenn die Tunnel-diode auf Stromstärken von $5 \cdot 10^{-9} \text{ A}$ und $5 \cdot 10^{-10} \text{ A}$ geregelt wird. Die Kennlinie läßt sich in drei Bereiche einteilen:

1. Der Tunnelbereich ($U_b = 0,6 \text{ V}$ bis 5 V) mit relativ schwacher Abhängigkeit des Abstands von der Vorspannung.
2. Der Bereich des resonanten Tunnelns ($U_b = 5 \text{ V}$ bis $\approx 14 \text{ V}$) mit dem Auftreten von Resonanzen im Tunnelstrom. Dieser Bereich markiert den Beginn der Feldemission. Die Tunnelstromresonanzen liegen dort, wo die Spitze bei einer geringen Spannungserhöhung stark zurückgezogen wird. Die Wertepaare ($U_{b,n}; S_n$) in Tab. 1 werden an den Stellen der höchsten Steigung der Abstands-Spannungskennlinie von Abb. 30 genommen.
3. Der Bereich der Feldemission ($U_b \gtrsim 14 \text{ V}$), in dem keine Resonanzen auftreten. Die Kennlinie $d(U_b)$ ist dort eine Gerade in Übereinstimmung mit der Fowler-Nordheim-Gleichung.

Die beiden Kurvenzweige in Abb. 30 wurden bei fallender und steigender Diodenspannung aufgenommen. Der Abstandsunterschied bei der Maximalspannung von $17,5 \text{ V}$ ist auf eine Längenänderung in der Mechanik der Tunneldiode infolge der Temperaturdrift zurückzuführen. Diese Längenänderung von $5 \text{ \AA}$ in 20 s entspricht einer Temperaturdrift von ungefähr $0,5^\circ\text{C}$ pro Tag.

Der Bereich, in dem sich das resonante Tunneln zeigt, wird genauer untersucht:

Die nullte Resonanz liegt bei einem Spannungswert von $-5,94 \text{ V}$ und einem Abstand von der Spitze zur Oberfläche von $8,6 \text{ \AA}$ (Tab. 1). Da die höheren Resonanzen immer schwächer ausgeprägt sind, werden nur die ersten fünf zur Auswertung herangezogen.

Die Bestimmung des absoluten Abstands ist mit Unsicherheit behaftet. Er wird bei $U_b = 0,6 \text{ V}$ auf $5 \text{ \AA}$ gesetzt. Dieser Wert ergibt sich aus den in Kap. II.3 ausgeführten Berechnungen von Garcia et al. /39/.

Die gemessenen Wertpaare ($U_{b,n}$; S_n) werden erst um die Temperaturdrift von $0,25 \text{ }^\circ\text{A/s}$ korrigiert und dann die Mittelwerte aus den Abständen der auf- und absteigenden Flanke berechnet. Diese werden dann mit den aus Gl. (7) erhaltenen Wertepaaren verglichen:

$$S_n = 3\pi \left(n + \frac{3}{4}\right) \frac{1}{a} \frac{q U_{b,n} + \Delta\phi}{(q U_{b,n} - \phi)^{3/2}} \quad (13)$$

wobei n = Index der Resonanz,
 $a = 1,025 \text{ }^\circ\text{A}^{-1} \text{ eV}^{-1/2}$
 $\Delta\phi = \phi_w - \phi_{\text{Ir}} = -1,2 \text{ eV} / 62/$
 $\phi = 3,1 \text{ eV}$ effektive Austrittsarbeit.

Tabelle 1 zeigt den Vergleich der gemessenen mit den nach Gundlach /7/ berechneten Werten.

Tabelle 1

n	$U_{b,n}$ gemessen	S_n gemessen	S_n berechnet
0	5,94	8,6	7,0
1	8,01	12,2	10,3
2	9,5	15,3	13,3
3	10,65	18,1	16,1
4	11,7	20,8	18,6

Tabelle 1: Vergleich der gemessenen und der berechneten Abstandswerte für die Resonanzen. $U_{b,n}$ ist die Vorspannung der n-ten Resonanz, S_n ist der Abstand von der Spitze zur Oberfläche für die Vorspannung $U_{b,n}$. Die berechneten Werte für S_n werden durch Einsetzen von $U_{b,n}$ in Gl. (13) erhalten.

Die Abweichung der gemessenen von den berechneten Abstandswerten beruht im wesentlichen auf der unsicheren Bestimmung des absoluten Abstands.

VI.2 Einkopplung des CO₂-Lasers in die MVM-Diode

a) Strahlungscharakteristik

Abbildung 31 zeigt den Aufbau zur Messung der Strahlungscharakteristik der MVM-Diode. Der Einstrahlwinkel θ vom Laserstrahl zur Achse der Wolframspitze wird durch seitliches Versetzen des Strahls außerhalb der Vakuumapparatur variiert. Damit kann mit dem von uns verwendeten Paraboloid ein Winkelbereich von 13° bis 41° abgedeckt werden.

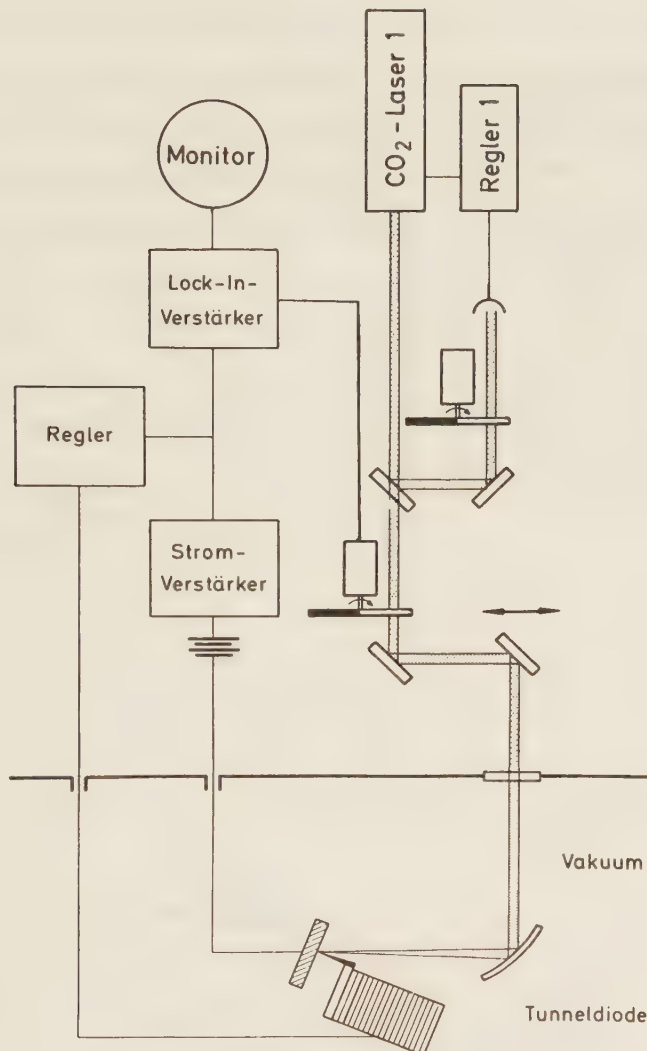


Abb. 31: Aufbau zur Messung der Strahlungscharakteristik der MVM-Diode

Die Polarisationsrichtung des Laserstrahls ist dabei so gewählt, daß der Vektor des elektrischen Feldes in der von Spitze und Laserstrahl aufgespannten Ebene liegt. Das Zerhacken des Laserstrahls bewirkt eine Modulation des Tunnelstroms. Die Zerhackerfrequenz ist auf 200 Hz und die Integrationszeit des Reglers auf 1 s eingesehtlt. Die Modulation des Tunnelstroms wird so nur wenig herausgeregelt und kann im Lock-In-Verstärker nachgewiesen und mit einem Digitaloszilloskop aufgezeichnet werden.

Die MVM-Diode wird mit einer Vorspannung von 1 V und einem Tunnelstrom von $3 \cdot 10^{-9}$ A betrieben. Die in die Vakuumapparatur gelangende Leistung des CO_2 -Laserstrahls beträgt 3 mW. Sie wird mit dem Parabolspiegel auf einen Durchmesser von 150 μm fokussiert. Der Keilwinkel der Wolframspitze beträgt 16° .

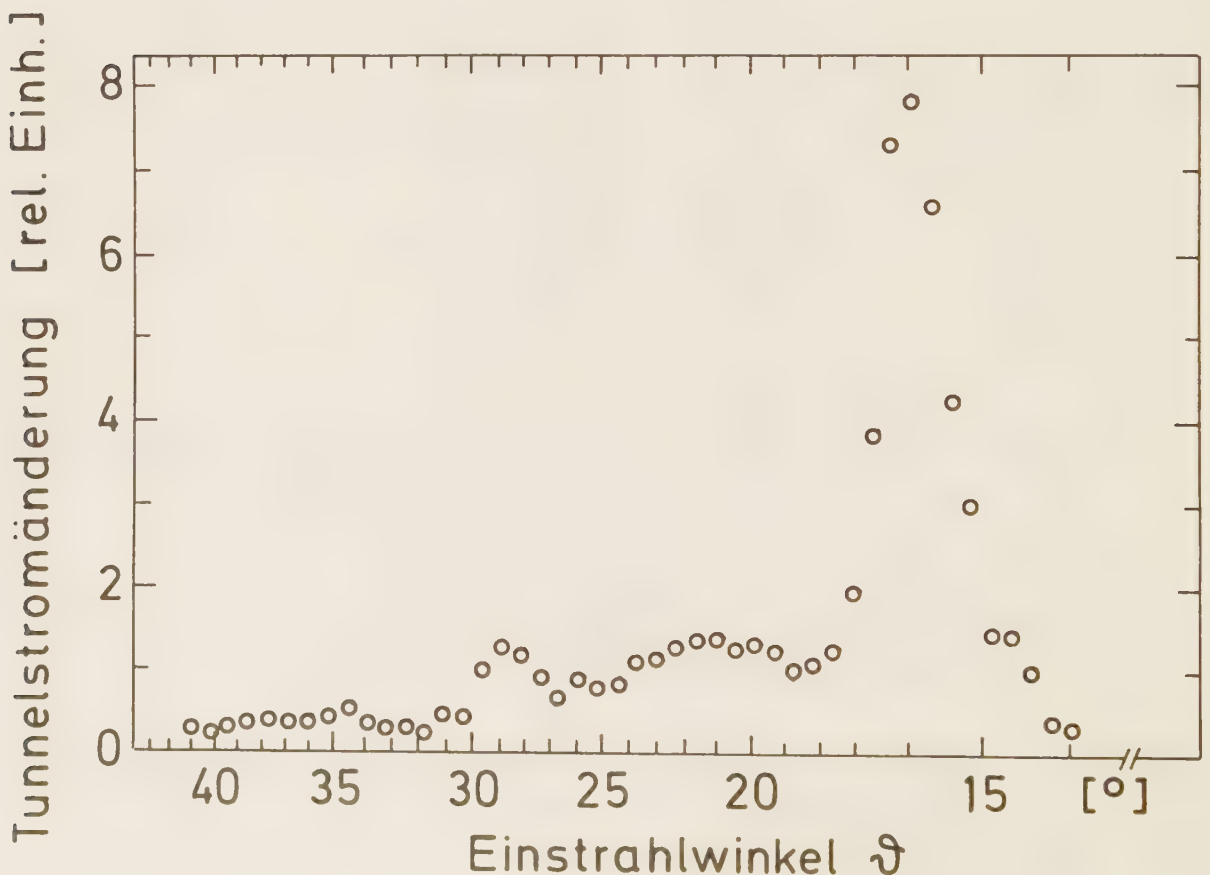


Abb. 32: Strahlungscharakteristik der MVM-Diode

Die Abb. 32 zeigt das Ergebnis der Messung der Strahlungscharakteristik der MVM-Diode. Der Abbruch der Tunnelstromänderung bei 13° kommt durch Abschattung des Laserstrahls durch die Spiegelbegrenzung zustande. Bei der Einstrahlung unter einem Winkel von 16° in die Hauptkeule der Strahlungscharakteristik tritt eine bis zu 20-fach erhöhte Tunnelstromänderung gegenüber dem Bereich von $35^\circ - 40^\circ$ auf.

b) Polarisationsabhängigkeit

Die Messung der Polarisationsabhängigkeit der Einkopplung des CO_2 -Laserstrahls in die MVM-Diode erfolgte unter dem festen Einstrahlwinkel $\vartheta = 16^\circ$, also in der Hauptkeule der Strahlungscharakteristik. Mit einer außerhalb der Vakuumapparatur befindlichen $\lambda/2$ -Platte wurde die Polarisation des Laserstrahls in 10° -Schritten gedreht. Wie bei der Messung der Strahlungscharakteristik wird der Laserstrahl mit 200 Hz zerhackt und der Betrag dieser Frequenzkomponente im Stellsignal des Reglers im Digitaloszilloskop abgespeichert.

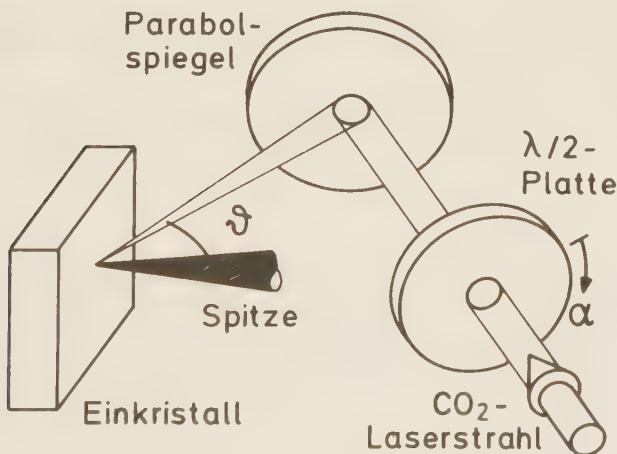


Abb. 33: Strahlengang zur Aufnahme der Polarisationsabhängigkeit der Einkopplung des Laserstrahls in die MVM-Diode

Die Abb. 33 zeigt den Strahlengang für diese Messung. Diodenspannung, Tunnelstrom, Laserleistung und Fokussdurchmesser waren dieselben wie bei der Messung der Strahlungscharakteristik in VI.2 a).

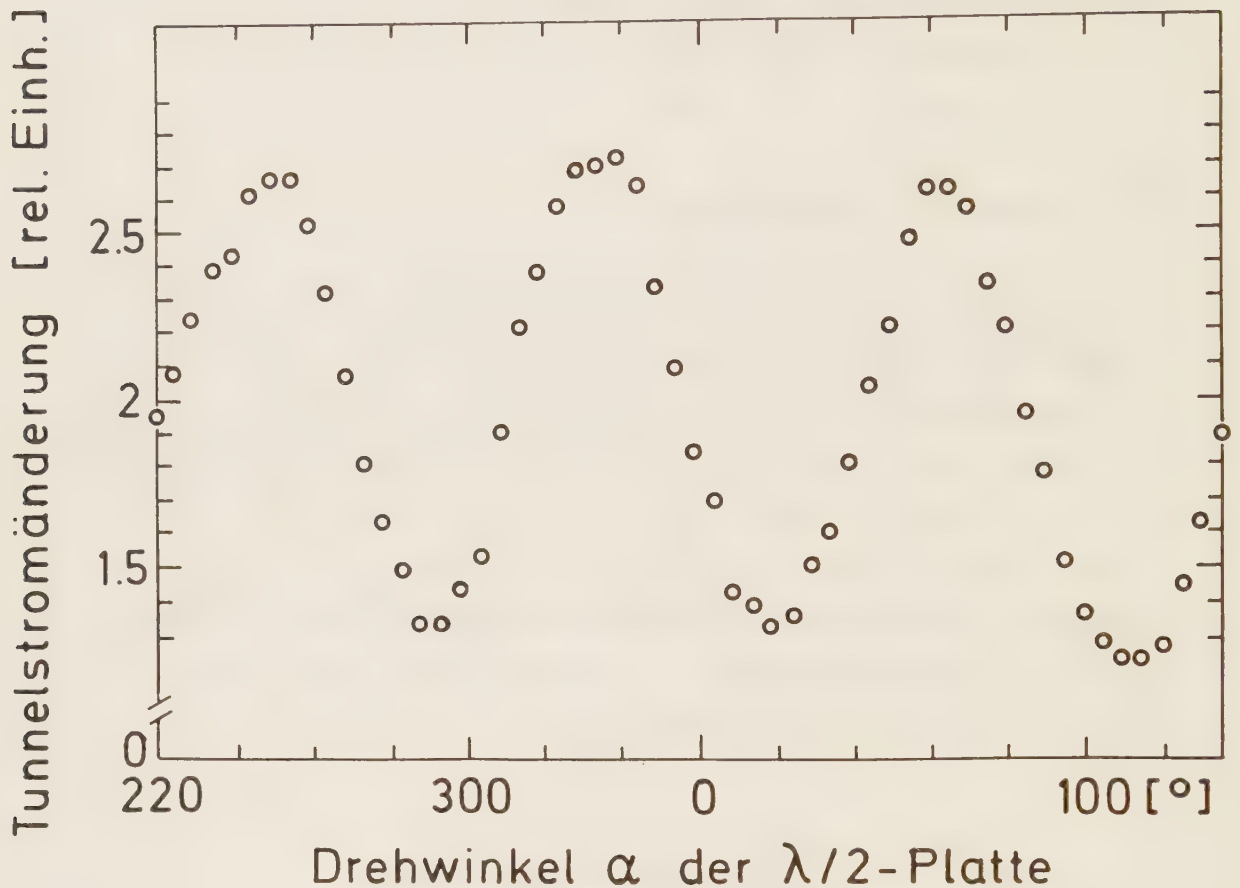


Abb. 34: Polarisationsabhängigkeit der Einkopplung

Abbildung 34 zeigt die Abhängigkeit der Tunnelstrom -
änderung als Funktion des Drehwinkels α der $\lambda/2$ -Platte. Die
Einkopplung und damit die Tunnelstromänderung ist dann
am größten, wenn der Vektor des elektrischen Feldes des
Laserstrahls in der von Spitze und Laserstrahl aufge-
spannten Ebene liegt. Die Tunnelstromänderung ist dann
doppelt so groß wie bei der um 90° gedrehten Polarisations-
richtung. Man beachte, daß sich die Polarisationsrichtung um
den doppelten Drehwinkel der $\lambda/2$ -Platte ändert.

Diskussion

Die Messungen der Strahlungscharakteristik und der Polarisationsabhängigkeit zeigen, daß die Einkopplung des CO_2 -Laserlichts in die MVM-Diode empfindlich von Einstrahlwinkel und Polarisationsrichtung abhängen.

Ein Vergleich der gemessenen mit der in Abb. 10 für eine ideale Langdrahtantenne dargestellten Strahlungscharakteristik zeigt, daß die Hauptkeule qualitativ gut reproduziert wird. Der Winkel von 16° , unter dem diese erscheint, deutet auf eine effektive Antennenlänge von ungefähr $100 \mu\text{m}$ hin. Die Nebenkeulen sind stark verwaschen. Dies ist nicht weiter verwunderlich, da bei der MVM-Diode die Wolframspitze aus einem Konus besteht, dessen Basisdurchmesser bis zu $0,2 \text{ mm}$ beträgt. Die Oszillation kann sich in Richtung Basis ohne starke Reflexionen ausbreiten. Dadurch ist die Antennenlänge für die MVM-Diode nicht scharf bestimmt und die Nebenkeulen sind somit stark verbreitert und abgeschwächt.

c) Messung der Detektivität

Ein Wert für die Detektivität der Tunnelodiode für die Strahlung des CO_2 -Lasers von 30 THz läßt sich nicht genau bestimmen. Dies liegt daran, daß nur ein Bruchteil der Laserleistung, die vom Paraboloid fokussiert wird, auch auf die Spitze trifft.

Abbildung 31 zeigt den Aufbau zur Messung der Detektivität der MVM-Diode. Die Vorspannung der Diode beträgt dabei 10 mV und der Sollstrom $3 \cdot 10^{-9} \text{ A}$. Der Laserstrahl wird vom Paraboloid auf $150 \mu\text{m}$ fokussiert. Einstrahlwinkel und Polarisation sind so gewählt, daß die Einkopplung maximal ist. Die Laserleistung wird außerhalb des Vakuums durch gekreuzte Polarisatoren abgeschwächt und mit einem Strahlungskalorimeter gemessen.

Damit läßt sich die äquivalente Rauschleistung NEP bestimmen. Dies ist die kleinstmögliche Leistung, die in einer Bandbreite von 1 Hz bei einer gegebenen Arbeitsfrequenz und Strahlungswellenlänge nachweisbar ist. Je empfindlicher der Detektor, desto kleiner ist sein NEP. Der mit einer Frequenz von 200 Hz zerhackte Laserstrahl hat eine Leistung von 40 μ W. Das vom Stromverstärker abgegebene Signal hat ein Signal-Rausch-Verhältnis (SNR) von etwa 3. Die äquivalente Rauschleistung für die Tunnel-diode läßt sich damit angeben zu:

$$\text{NEP} = P_L (\text{SNR} \sqrt{\nu})^{-1} = 9 \cdot 10^{-7} \text{ W}/\sqrt{\text{Hz}} .$$

Hierin ist ν die Bandbreite des Signals.

Im Vergleich dazu ist die speziell rauscharme pyroelektrische Detektor- und Verstärkeranordnung P4-30 (Molelectron) mit einem NEP von $4,5 \cdot 10^{-8} \text{ W}/\sqrt{\text{Hz}}$ spezifiziert.

Der gemessene Wert stellt eine obere Grenze dar, da nur ein kleiner Bruchteil der Laserleistung auf die Diode trifft. Daran läßt sich ablesen, daß die Tunnel-diode ein extrem empfindlicher Detektor für die IR-Strahlung ist.

VI.3 Untersuchungen an adsorbiertem Pyridin

a) inelastische Anregung durch Elektronen

Ziel der Messung ist es, die Schwingungsmoden der auf der Iridiumoberfläche adsorbierten Pyridinmoleküle mit der lokalen Sonde des Tunnelstroms abzufragen. Dabei wird die Energie der Elektronen variiert und bei konstant gehaltenem Tunnelstrom die Änderung des Spitzenabstands zur Oberfläche durch Aufzeichnen der Regelspannung des Piezotranslators gemessen. Öffnet sich nun ein inelastischer Kanal, indem die Elektronenenergie eine Schwingungsmode des Pyridins erreicht, so nimmt der Tunnelstrom zu. Die Stromregelung zieht nun die Spitze so weit zurück, bis der Tunnelstrom auf den ursprünglichen Wert kompensiert ist. Die so entstehenden Stufen in der Vorspannungs-Abstandskennlinie kennzeichnet die Resonanzen. Für den neuen Kurvenabschnitt gilt dann eine geänderte effektive Austrittsarbeit.

Eine empfindlichere Messung bietet die differenzielle Methode. Dabei wird der Abstand der Spitze zur Oberfläche mit geringer Amplitude so hochfrequent moduliert, daß die Stromregelung nicht mehr anspricht. Die dadurch erzeugten Tunnelstromänderungen werden mit einem Lock-In-Verstärker gemessen. Das so erhaltene Signal dI/dz in Abhängigkeit der Elektronenenergie ist noch besser geeignet, eine Änderung der effektiven Austrittsarbeit, d.h. inelastische Anregungen nachzuweisen, da diese Messung aufgrund des phasen- und frequenzselektiven Nachweises rauschärmer ist als die direkte Aufzeichnung des Abstandes. Die Größe dI/dz läßt sich durch Ableiten von Gleichung (3) bestimmen /27/. Dazu wird in dieser Gleichung $d = z$ gesetzt, was sich durch geeignete Wahl des Koordinatenursprungs erreichen läßt. Ferner ist zu berücksichtigen, daß die Stromdichte J in Gleichung (3) zum Gesamtstrom I proportional ist. Damit erhält man:

$$dI/dz \sim K\sqrt{\phi} I. \quad (14)$$

Diese Beziehung gilt für $z^{-1} < A\sqrt{\phi}$. K bezeichnet eine Konstante.

Um sicherzugehen, daß keine Fremdatome oder -moleküle in der Tunnelodiode adsorbiert sind, wird sie vor Beginn jeder Messung zwei Stunden lang bei zurückgezogener Spitze durch Beschuß mit Argonionen gereinigt. Dabei beträgt die Ionenenergie 800 eV und die Stromdichte $4 \cdot 10^{-7}$ A/cm². Der Druck in der Vakuumkammer vor Beginn der Messung beträgt $2 \cdot 10^{-10}$ mbar.

Über das Dosierventil wird die Apparatur mit Pyridin geflutet, bis eine Begasung von ungefähr 5 Langmuir erreicht ist. Bei dieser Begasung sollten die Moleküle eine aufrechte Lage zur Oberfläche aufweisen. Danach wird die Tunnelodiode aktiviert und der Tunnelstrom auf $2 \cdot 10^{-10}$ A geregelt, während die Vorspannung mit einer Frequenz von 0,05 Hz zwischen 20 meV und 700 meV sinusförmig moduliert wird. Die Aufnahme des Stellsignals des Reglers liefert analog zur Beschreibung in Abschnitt VI 1. b) die Kennlinie des Abstands als Funktion der Vorspannung im Bereich von 20 meV und 700 meV.

Gleichzeitig wird eine Wechselspannung von 400 Hz auf das vordere, schnelle Segment des piezoelektrischen Stellitelementes gegeben. Diese bewirkt eine Abstandsmodulation um $0,3 \text{ \AA}$. Da der Integralregler mit seiner 1/f-Charakteristik solch hohe Frequenzen praktisch nicht mehr kompensiert, erhält man eine Diodenstrommodulation, die mit einem Lock-In-Verstärker gemessen werden kann.

Abbildung 34 zeigt eine gleichzeitige Aufzeichnung des so erhaltenen Signals dI/dz und der Abstandsänderung für eine Periode, in der die Vorspannung von 20 mV bis 700 mV variiert wird. An den Stellen maximaler Steigung im Ab-

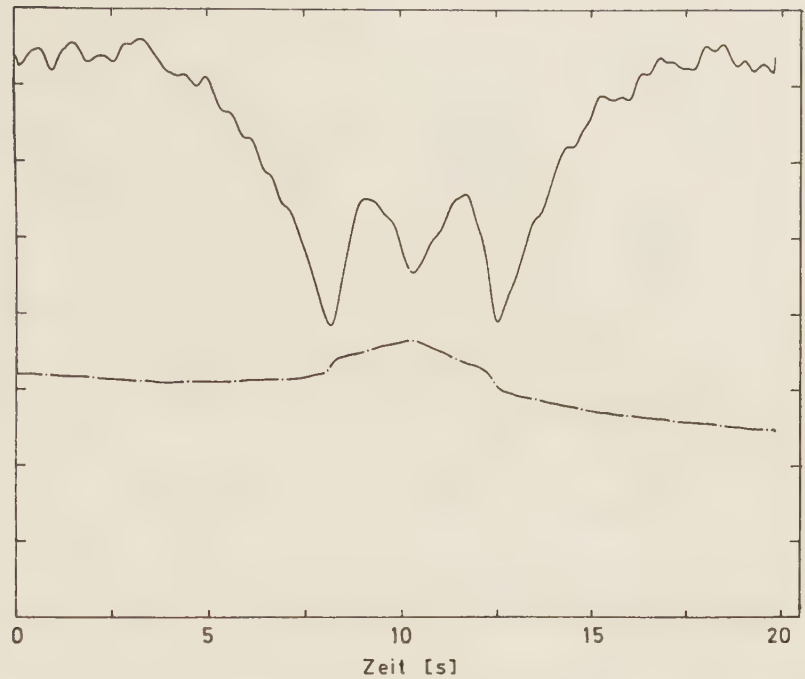


Abb. 34: Verlauf der dI/dz -Kennlinie (oben) und der Abstandskennlinie (unten). Die sinusförmig modulierte Spannung fällt bis 10,7 s auf 20 mV ab und steigt danach wieder an.

standssignal treten in der dI/dz -Kurve maximale Ausschläge auf. Das Minimum bei 10,7 s entsteht durch die Spannungsumkehr an diesem Punkt.

Die Abb. 35 zeigt ein weiteres Beispiel für inelastische Tunnelspektren über eine Aufzeichnungszeit von 80 s. Im unteren Teil des Bildes ist die zugehörige Diodenspannung aufgetragen. In der oberen Kurve erkennt man periodisch wiederkehrend zwei Minima bei einer Vorspannung von jeweils etwa 70 mV. Am Fuß der Gabelung haben sie eine Breite von ungefähr 100 mV. Eine genaue Auswertung zeigt, daß die Lage dieses Minimums im abgebildeten Beobachtungszeitraum von etwa 60 mV nach 90 mV wandert.

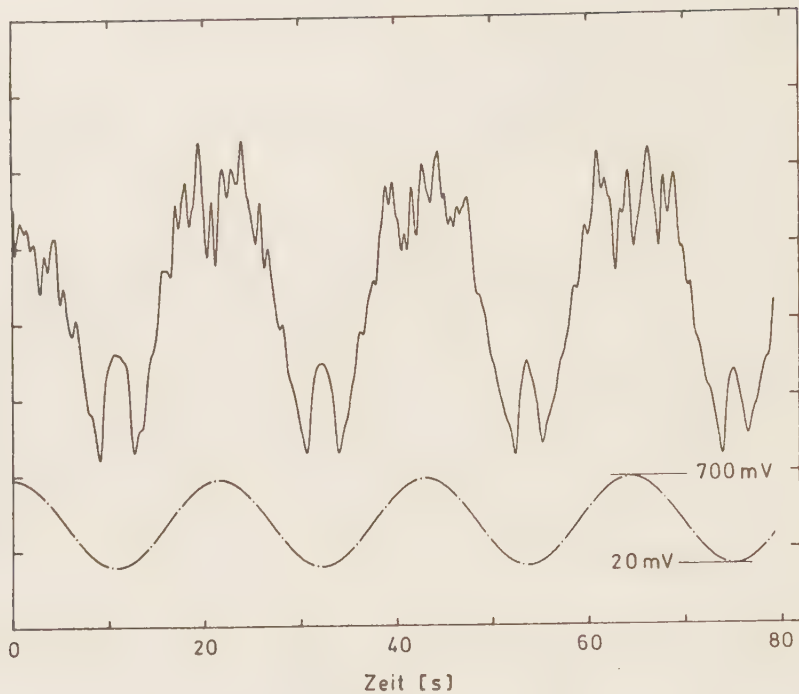


Abb. 35: Verlauf von dI/dz (oben) in relativen Einheiten in Abhängigkeit von der angelegten Spannung (unten) über eine Aufzeichnungszeit von 80 s.

Die restlichen Strukturen in Abb. 35 liegen noch deutlich über dem Rauschuntergrund. Ihre Auswertung ist nicht möglich, da die Lage und die Höhe der Resonanzen zu stark schwanken. Die Signale rühren eindeutig vom Vorhandensein der Pyridinmoleküle her, da sie ohne Begasung nicht sichtbar waren.

DISKUSSION

Die mit der Tunneldiode aufgenommenen inelastischen Spektren zeigen Resonanzen in Abhängigkeit von der Vorspannung. Die Lage der ausgeprägten Hauptresonanz wandert dabei langsam im Bereich von 60 meV bis 90 meV. Die Breite der Resonanzen wird im Wesentlichen durch thermische Beiträge verursacht.

So beträgt bei Zimmertemperatur, bei der die Messungen durchgeführt werden, die Breite des Abfalls der Fermi-Verteilung rund 50 meV.

Eine Zuordnung der gefundenen Spektren zum Schwingungsspektrum von Pyridin war nicht möglich, da die Breite der Resonanzen zu groß war und ihre Lage zeitlich driftete. Dafür dürfte eine Reihe von Ursachen existieren.

Da die MVM-Diode eine extrem lokale Sonde darstellt, ist es vorstellbar, daß nur Teile des Moleküls angeregt werden. Dies dürfte zu einer zusätzlichen Verbreiterung und Verschiebung der Anregungsstruktur führen. Ein weiterer Grund für das Auswandern der Resonanzen dürfte die unvermeidliche laterale Drift der Spitze sein. Auch das starke inhomogene Feld im Tunnelübergang kann die Pyridinmoleküle beeinflussen. Möglich wäre eine starke Polarisierung der Moleküle durch dieses Feld, eine Änderung der Bindungsverhältnisse und der Orientierung zur Oberfläche, sowie ein Wegwandern oder sogar Zersetzen des Pyridinmoleküls.

b) Lasersignal und Austrittsarbeit

Ziel der Messungen ist es, durch gleichzeitiges Aufzeichnen von Lasersignal und Austrittsarbeit für verschieden starke Bedeckungsgrade der Iridiumoberfläche mit Pyridin den thermischen und den nichtthermischen Beitrag zum Lasersignal voneinander abzutrennen.

Abbildung 36 zeigt den Meßaufbau. Die Tunnelodiode wird bei einer konstanten Vorspannung von 10 mV auf einen Strom von $3 \cdot 10^{-9}$ A geregelt. Eine auf das vordere, schnelle Segment des piezoelektrischen Stellelements addierte Wechselspannung von 400 Hz bewirkt eine sinusförmige Abstandsmodulation um $0,3 \text{ \AA}$.

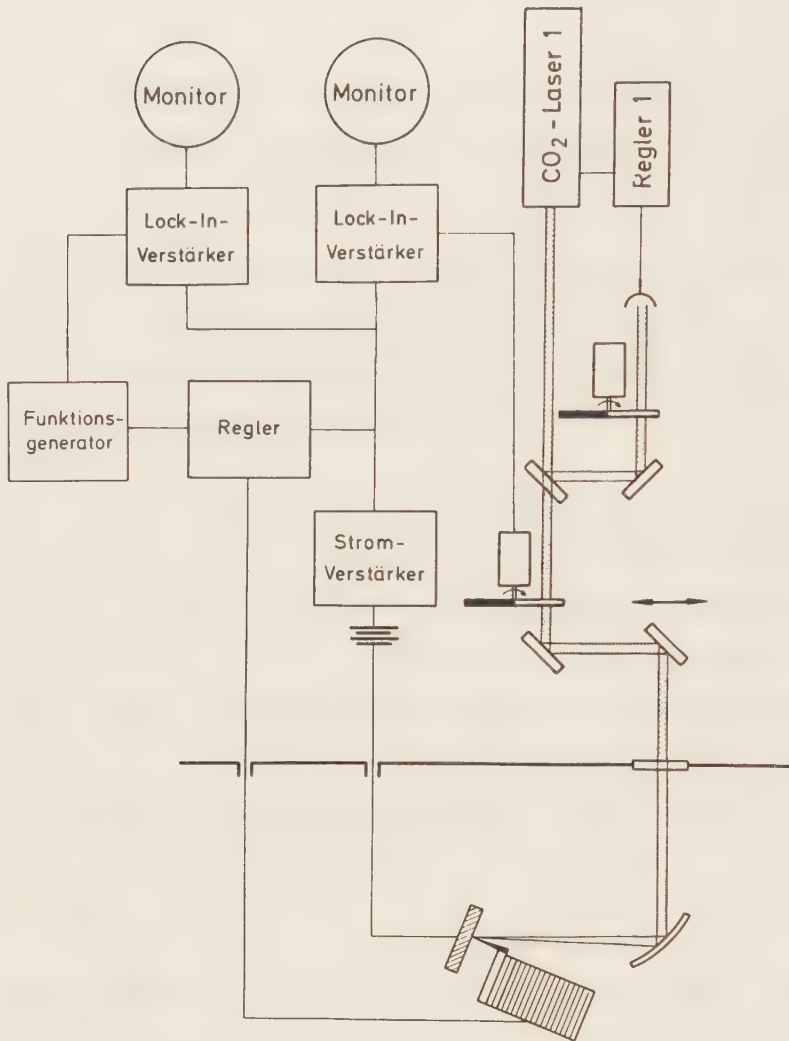


Abb. 36: Aufbau zur gleichzeitigen Messung der Austrittsarbeit und des Lasersignals.

Die Intensität des CO₂-Lasers wird durch einen Abschwächer, der nicht in der Abbildung enthalten ist, auf 5 mW gestellt. Bevor der Laserstrahl ins Vakuum eintritt, durchläuft er einen mit 900 Hz laufenden Zerhacker.

Während der niederfrequente Teil der vom Stromverstärker abgegebenen Spannung weiterhin als Stellsignal dient, weisen zwei Lock-In-Verstärker die schnellen Signalanteile bei 400 Hz und 900 Hz nach, welche durch die periodische

Abstandsvariation bzw. durch das Lasersignal verursacht werden. Diese Anteile werden vom Regelkreis nicht mehr kompensiert.

Die beiden so erhaltenen Signale, nämlich dI/dz und die Tunnelstromänderung infolge der Lasereinstrahlung werden nun über einen Begasungszyklus der Diode mit $1 \cdot 10^{-8}$ mbar Pyridin während 8 Minuten aufgezeichnet. Dabei treten charakteristische Signaländerungen infolge der Änderungen der Austrittsarbeit auf. In Abb. 37 sind diese Änderungen von ΔI_L und dI/dz gegeneinander aufgetragen.

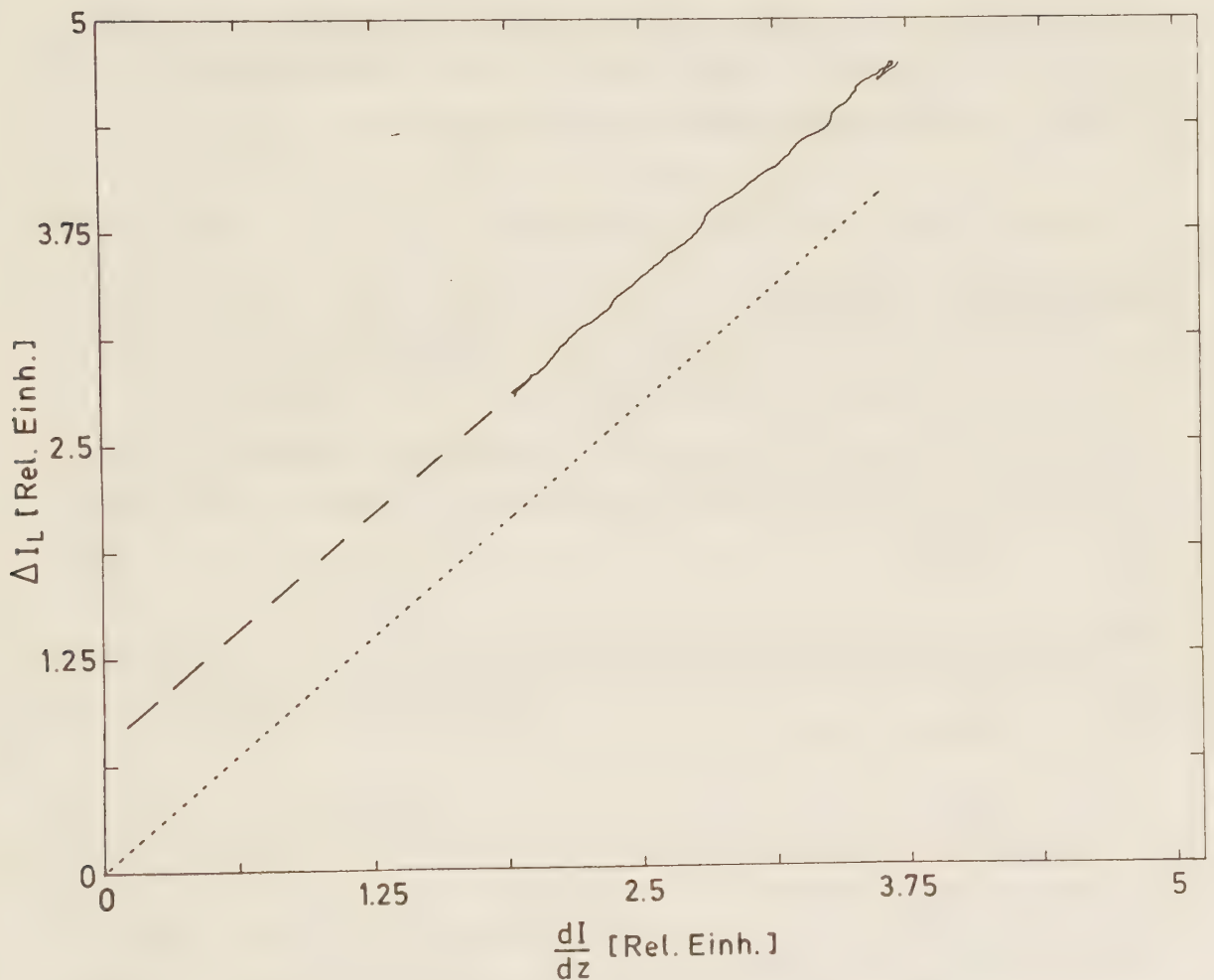


Abb. 37: Tunnelstromänderung ΔI_L infolge der Lasereinstrahlung (nach oben) und dI/dz (nach rechts) während eines 8 Minuten dauernden Begasens der Apparatur mit $1 \cdot 10^{-8}$ mbar Pyridin. Die gestrichelte Gerade ist eine Extrapolation der Meßkurve. Die gepunktet eingezeichnete Gerade verläuft parallel dazu durch den Ursprung.

DISKUSSION

Verlängert man die gemessene Kurve der Abb. 37 zu kleineren Werten von dI/dz hin, wie es in der Abbildung durch die unterbrochene Linie getan ist, so stellt man fest, daß diese nicht durch den Koordinatenursprung verläuft. Die Messung zeigt also, daß die beiden aufgetragenen Größen nicht zueinander proportional sind. Wären sie es, so sollten die Meßsignale auf der ebenfalls eingetragenen gepunkteten Geraden durch den Ursprung liegen. Daraus folgt, daß ein nichtthermischer Beitrag zur Tunnelstromänderung unter Lasereinstrahlung vorhanden sein muß. Dieser Anteil wird, wie in Kapitel IV.3 dargelegt, darauf zurückgeführt, daß die in die Spitze eingekoppelte Laserstrahlung ein zusätzliches Feld in der Tunneldiode erzeugt. Der nichtthermische Anteil ΔI_o von

$$\Delta I_o = I V_L / V_b$$

wird dem Achsabschnitt aus Abb. 37 entnommen. Dabei ist V_L/V_b der Quotient aus effektiver zusätzlicher Vorspannung zur angelegten Vorspannung und I der Tunnelstrom. Damit läßt sich das Verhältnis von spannungsinduziertem zu thermischem Anteil bei einem mittleren Wert von dI/dz zu 0,15 angeben.

Eine weitere, wesentliche Aussage folgt aus der Tatsache, daß die Größe dI/dz nach Formel (14) mit der Austrittsarbeit verknüpft ist:

$$\frac{dI}{dz} \sim K \sqrt{\Phi} I$$

K ist dabei eine Konstante. Das Signal ΔI_L bei der Einkopplung der Infrarotstrahlung des CO_2 -Lasers ist danach folgendermaßen mit der Austrittsarbeit verbunden:

$$\Delta I_L = (c_1 + c_2 \sqrt{\Phi}) I .$$

Dabei bezeichnet $c_2\sqrt{\Phi}$ den durch die Laserstrahlung erzeugten thermischen und c_1 den durch die zusätzliche Vorspannungskomponente hinzugefügten Anteil.

Eine direkte Messung der durch die Gleichrichtung erzeugten Spannung ist während des Betriebs der Tunnelodiode nicht möglich. Wird nämlich durch Einschalten der Laserstrahlung eine zusätzliche Vorspannungskomponente erzeugt, so sorgt die Stromregelung dafür, daß der Innenwiderstand der Tunnelodiode so weit erhöht wird, bis die ganze zusätzliche Spannung an ihm abfällt.

c) Resonante Anregung des Adsorbats durch Laserstrahlung

Es wurde eine Reihe von Messungen durchgeführt, die zeigen sollte, ob sich durch die Einkopplung von CO_2 -Laserstrahlung in die Tunnelodiode Moleküle zu Schwingungen anregen lassen und ob man diese Anregung als Tunnelstromänderung diagnostizieren kann. Zu diesem Zweck muß man eine Methode finden, um vom normalen bei der Lasereinkopplung gefundenen Signal einen resonanten Anteil zu isolieren. Das gelingt mit einem frequenzmodulierten Laserstrahl, dessen Frequenz periodisch auf bzw. neben eine Molekülresonanz eingestellt wird.

Abbildung 38 zeigt den Aufbau zur Messung der resonanten Anregung des Adsorbats.

Ein frequenzmodulierter Laserstrahl mit zeitlich konstanter Intensität wurde durch Zusammenführen der Strahlen von zwei unabhängigen CO_2 -Lasern auf einem Strahlteiler mit Hilfe eines Lichtzerhackers erzeugt, der abwechselnd einen der beiden Strahlen abdeckt. Der CO_2 -Laser 1 ist dabei auf die P(32)-Linie ($1035,5 \text{ cm}^{-1}$) der (001-020)-Bande abgestimmt. Dies entspricht dem Frequenzmaximum der antisymmetrischen Ringschwingung ν_8 des adsorbierten

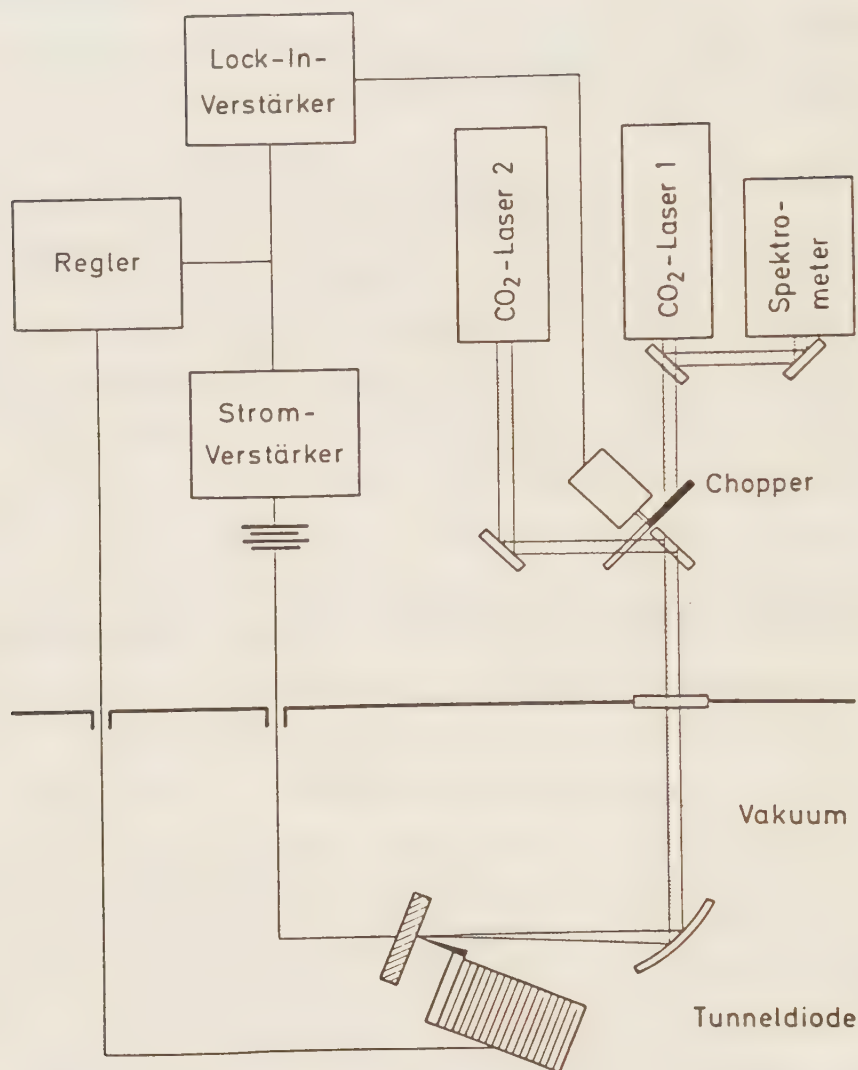


Abb. 38: Aufbau zur Messung der Schwingungsanregung von adsorbiertem Pyridin.

Pyridins /72/. Der Referenzlaser 2 war zunächst auf die R(32)-Linie (1086 cm^{-1}) derselben Bande, also im Frequenzabstand von etwa 60 cm^{-1} zur Resonanz eingestellt. Für spätere Messungen wurde dieser Abstand auf etwa 100 cm^{-1} erhöht. Die Laserleistung wurde zwischen 1 mW und 6 mW variiert. Die Tunneldiode wurde in mehreren Meßreihen bei verschiedenen Strom- und Spannungswerten betrieben.

Die Empfindlichkeit der Meßanordnung konnte durch eine leichte Verstimmung des Intensitätsabgleichs der beiden Laser bestimmt werden. Dabei wurden Intensitätsänderungen von 1 % mit einem Signal-zu-Rauschverhältnis von 5 nachgewiesen. Bei dieser Meßgenauigkeit konnte eine Änderung der Pyridinmoleküle nicht nachgewiesen werden.

DISKUSSION

Daß keine resonante Anregung der Moleküle im Tunnelstrom nachweisbar war, kann mehrere Gründe haben. So sind möglicherweise die Resonanzen so breit, daß sie die beiden Laser überdecken. Gründe für die Verbreiterung der Resonanzlinien bei der Beobachtung mit der Tunnelodiode sind in Abschnitt a) bereits diskutiert worden. Weiterhin ist es möglich, daß der Anregungsgrad der Moleküle zu niedrig bleibt, so daß keine meßbaren Tunnelstromänderungen auftreten. Leider konnten nur mäßige Laserleistungen in die Tunnelodiode eingekoppelt werden, da diese sehr empfindlich auf kleine, unvermeidbare Laserschwankungen reagiert.

VII. SCHLUSSBEMERKUNG

Zum Abschluß soll noch einmal kurz darauf eingegangen werden, welche Bedeutung die hier beschriebenen Experimente für die Untersuchung der Oberflächen mit dem Rastertunnelmikroskop und für das Frequenzmischen in Tunnelioden haben.

Die Experimente zeigen, daß es möglich ist, mit der Tunnelodiode, die ja der wesentlichste Teil des Rastertunnelmikroskops ist, spektrale Informationen über adsorbierte Moleküle zu erhalten. Gelingt es, diese Meßmethode zu

vervollkommen, so kann sie dazu benutzt werden, einzelne adsorbierte Moleküle zu lokalisieren, zu identifizieren und ihre Wechselwirkung mit dem Substrat zu studieren.

Die beim Einkoppeln von Infrarotstrahlung eines CO_2 -Lasers gefundenen Charakteristiken lassen sich in Analogie zu den Punktkontaktdioden mit der Theorie der Langdrahtantennen erklären. Im Unterschied zu den vieluntersuchten Punktkontaktdioden ist es möglich, den Potentialverlauf in der Vakuum-Tunneldiode durch Einbringen von Molekülen gezielt zu präparieren. Dies bietet einen Ansatz zur Untersuchung der Mechanismen der Detektion sowie der Mischung von Laserlicht in der Tunneldiode. Für das Mischen von Laserfrequenzen im sichtbaren Spektralgebiet sind Tunneldioden mit kleinem aktivem Volumen sehr interessant, da diese eine hohe Grenzfrequenz haben.

Schließlich ist es denkbar, das Rastertunnelmikroskop zusammen mit der Lasereinkopplung nicht als Meßsonde, sondern als Werkzeug zur Präparation der Oberfläche zu verwenden. So kann die Eigenschaft der Tunneldiode, das eingekoppelte Laserfeld wirksam in die Tunnelregion zu konzentrieren, mit der laserinduzierten Gasphasenabscheidung /74/ kombiniert werden.

Geräteliste zu Kapitel V

V.1

Wolfram-Spitze: H. Albrecht Instr., München: AM 5770
Ir-Einkristall: Goodfellows, Cambridge (E)
Piezoel. Stellelement: PI, Walbbronn: Spezialanfertigung
Keramik Sonox P51 / Kleber Torr Seal
Piezo f. Scan: ITT, Nürnberg: PPK 21
Hochspannung dazu: Bertan (Alltronic, Unterföhring):
NIM 303 und NIM 301

V.2

Federn: Gutekunst, Metzingen: Hastelloy
Paraboloid: Melles Griot (Kontron, Eching): POA 001

V.3

Stromverstärker: Keithley, München, Modell 427
Schrittmotor: Phytron, Gröbenzell: ZSS 32.2001.2
+ PLH 12/1
Digitaloszilloskop: Nicolet, München, Modell 4094

V.4

Vakuumanlage von Leybold Heraeus, Köln
- Doppelkreuzstück NW 150 mit 2xNW32 extra
- UHV Booster VIZ 180/1100
- Turbovac 150 mit Zeolithfalle und Drehschieberpumpe
- Massenspektrometer Q 100 mit Meßkopf QM 200
- Schiebe- und elektrische Durchführungen Nr. 88212 und 88103
- rasterbare Ionenquelle IQE 12/63 + Turbovac 50

V.5

CO₂-Laser: Edinburgh Instr. (Mütek, Herrsching): PL2
Chopper: HMS Elektronik, Leverkusen: Modell 220
Spektrometer: Optical Engineering (Oriel, Darmstadt)
Modell 16A
CW-Leistungsmesser: Coherent, Neu Isenburg, Modell CR 210
Laser Instrumentation (England) Mod. 154BT
Pyroelektrische Detektoren: Molelectron (Disc, Stamford (USA)),
Modell P 4-32

Literatur

- /1/ G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel,
Appl. Phys. Lett. 40 (1982) 178
- /2/ K.M. Baird, K.M. Evenson, G.R. Hanes, D.A. Jennings,
F.R. Petersen, Opt. Lett. 4 (1979) 263
- /3/ L.O. Hocker, A. Javan, Phys. Lett. 26A (1968) 255
- /4/ H.U. Daniel, M. Steiner, H. Walther,
Appl. Phys. 25 (1981) 7
- /5/ K.J. Siemens, H.D. Riccius, Appl.Phys. A 35 (1984) 177
- /6/ G. Binnig, H. Rohrer, Helv.Phys.Acta 55 (1982) 726
- /7/ K.H. Gundlach, Sol.Stat.Electr. 9 (1966) 949
- /8/ R.H. Fowler, L. Nordheim, Proc.Roy.Soc.London
- /9/ A.M. Baró, G. Binnig, H. Rohrer, Ch.Gerber, E.Stoll,
F. Salvan, Phys.Rev.Lett. 52 (1984) 1304
- /10/ B.-I. Twu, S.E. Schwarz, Appl.Phys.Lett. 26 (1975) 672
- /11/ J.L. Gland, G.A. Somorjai, Surf.Sci. 38 (1973) 157
- /12/ J. Frenkel, Phys.Rev. 36 (1930) 1604
- /13/ J.C. Tully, Y.L. Chabal, K. Raghavachari, J.M. Bowman,
R.R. Lucchese, Phys.Rev. B 31 (1985) 1184
- /14/ T.J. Chuang, J.Chem.Phys. 76 (1982) 3828
- /15/ J.R. Smith, J.G. Gay, Phys.Rev.Lett. 32 (1974) 774
- /16/ G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel,
Phys.Rev.Lett. 50 (1973) 120
- /17/ S.A. Elrod, A.L. de Lozanne, C.F. Quate,
Appl.Phys.Lett. 45 (1984) 1240

- /18/ M. Ringger, H.R. Hidber, R. Schlögl, P. Ölhafen,
H.-J. Güntherodt, Appl.Phys.Lett. 46 (1985) 832
- /19/ H.H. Farrell, M. Levinson, Phys.Rev. B 31 (1985) 3593
- /20/ P.S.D. Cin, H.J. Leamy, Appl.Phys.Lett. 42 (1983) 717
- /21/ D.W. Pohl, W. Denk, M. Lanz, Appl.Phys.Lett. 44 (1984) 651
- /22/ G. Binnig, H. Rohrer, Surf.Sci. 152/153 (1985) 17
- /23/ J. Bono, R.H. Good, Surf.Sci. 151 (1985) 543
- /24/ M.D. Pashley, J.B. Pethica, J. Coombs,
Surf.Sci. 152/153 (1985) 27
- /25/ G. Binnig, H. Rohrer, Physica 127 B (1984) 37
- /26/ N. d'Ambrumenil, R.M. White, Sol.St.Comm. 50 (1984) 1043
- /27/ M.C. Payne, J.C. Inkson, Surf.Sci. 159 (1985) 485
- /28/ J.G. Simmons, J.Appl.Phys. 34 (1963) 1793
- /29/ D. Lang, W. Kohn, Phys.Rev. B 1 (1970) 4555
- /30/ J.A. Appelbaum, D.R. Hamann, Phys.Rev. B 6 (1972) 1122
- /31/ G. Binnig, N. Garcia, H. Rohrer, J.M. Soler, F. Flores
Phys.Rev. B 30 (1984) 4816
- /32/ N. Garcia, F. Flores, Physica 127B (1984) 137
- /33/ E.W. Müller, Z.f.Phys. 106 (1937) 541
- /34/ E. Stoll, A. Baratoff, A. Selloni,
J.Phys. C 17 (1984) 3073
- /35/ J. Tersoff, D.R. Hamann, Phys.Rev. B 31 (1985) 805
- /36/ A. Selloni, P. Carnevali, E. Tosatti, C.D. Chen,
Phys.Rev. B 31 (1985) 2602
- /37/ T.E. Feuchtwang, P.H. Cutler, N.M. Miskovsky,
Phys.Lett. 99A (1983) 167
- /38/ F. Flores, N. Garcia, Phys.Rev. B 30 (1984) 2289
- /39/ N. Garcia, C. Ocal, F. Flores, Phys.Rev.Lett.
50 (1983) 2002
- /40/ E. Guth, C.J. Mullin, Phys.Rev. 59 (1941) 575
- /41/ J. Maserjian, J.Vac.Sci.Technol. B3 (1974) 198

- /42/ H.D. Riccius, D.S. Smith, Appl.Phys. 24 (1981) 215
- /43/ M.A. McCord, R.F.W. Pease, J.Vac.Sci.Technol.
B3 (1985) 198
- /44/ T.E. Hartman, J.Appl.Phys. 33 (1962) 3427
- /45/ C.A. Mead, J.Appl.Phys. 32 (1961) 646
- /46/ H.S. Sommers, Jr., Proc. IRE 47 (1959) 1201
- /47/ H.D. Riccius, K.J. Siemsen, Appl.Phys. A35 (1984) 67
- /48/ L.M. Matarrese, K.M. Evenson, Appl.Phys.Lett. 17 (1970) 8
- /49/ K.M. Evenson, D.A. Jennings, F.R. Petersen,
Appl.Phys.Lett. 44 (1984) 576
- /50/ H.D. Riccius, Appl.Phys.Lett. 27 (1975) 232
- /51/ A.A. Lucas, P.H. Cutler, Sol.St.Comm. 13 (1973) 361
- /52/ N.M. Miskovsky, S.J. Shepherd, P.H. Cutler, T.E. Sullivan,
A.A. Lucas, Appl.Phys.Lett. 35 (1979) 560
- /53/ T.E. Sullivan, P.H. Cutler, A.A. Lucas,
Surf.Sci. 54 (1976) 561
- /54/ S.A. Schelkunoff, Advanced Antenna Theory
(Wiley 1962)
- /55/ T.E. Sullivan, P.H. Cutler, A.A. Lucas,
Surf.Sci. 62 (1977) 455
- /56/ J.R. Fontana, H.J. Shaw, Proc. of the IRE, (1958) 1424
- /57/ P.S. Pershan, N. Bloembergen, Appl.Phys.Lett. 2 (1963) 117
- /58/ J.F. Ready, Effects of High-Power Laser Radiation
(Academic Press 1971)
- /59/ O.D. Protopopov, E.V. Mikheeva, B.N. Sheinberg,
G.N. Shuppe, Soviet Phys. - Solid State 8 (1966) 909
- /60/ E.Y. Zandberg, A.Y. Tontegode, Soviet Phys. - Solid
State 12 (1970) 878
- /61/ R.W. Strayer, M. Mackie, L.W. Swanson,
Surf.Sci. 34 (1973) 225
- /62/ L.W. Swanson, L.C. Crouser, Phys.Rev. 163 (1967) 662.

- /63/ R.C. Johnson, H. Jasic, Antenna Engeneering Hand-
book, McGraw-Hill Book Company (1985)
- /64/ G. Wedler, Adsorption, Verlag Chemie 1970
- /65/ C. Herring, M.H. Nichols, Rev.Mod.Phys. 21 (1949) 185
- /66/ G.A. Haas, R.E. Thomas, in: Techniques of Metal
Research, Hrsg. E. Pasgalia, Vol. 4, Part I
(1979) 91
- /67/ J.L. Gland, G.A. Somorjai, Surf.Sci. 38 (1973) 157
- /68/ N.V. Richardson, D.A. King, Phys.Bull. 36 (1985) 114
- /69/ A. Otto, Appl.Surf.Sci. 6 (1980) 309
- /70/ H. Seki, M.R. Philot, J.Chem.Phys. 73 (1980) 5376
- /71/ M. Udagawa, C.-C. Chou, J.C. Hemminger, S. Usioda,
Phys.Rev. B 23 (1981) 6843
- /72/ T.J. Chuang, H. Seki, Phys.Rev.Lett. 49 (1982) 382
- /73/ R.C. Jaklevic, nicht veröffentlicht
- /74/ D.J. Ehrlich, R.M. Osgood,Jr., T.F. Deutsch,
J.Vac.Sci. Technol. 21 (1982) 23.
- /75/ N.D. Lang, Solid State Phys. 28 (1973) 225
- /76/ H.J. Juretschke, Phys.Rev. 92 (1953) 1140

Geräteliste zu Kapitel V

V.1

Wolfram-Spitze: H. Albrecht Instr., München: AM 5770
Ir-Einkristall: Goodfellows, Cambridge (E)
Piezoel. Stellelement: PI, Walbbronn: Spezialanfertigung
Keramik Sonox P51 / Kleber Torr Seal

Piezo f. Scan: ITT, Nürnberg: PPK 21
Hochspannung dazu: Bertan (Alltronic, Unterföhring):
NIM 303 und NIM 301

V.2

Federn: Gutekunst, Metzingen: Hastelloy
Paraboloid: Melles Griot (Kontron, Eching): POA 001

V.3

Stromverstärker: Keithley, München, Modell 427
Schrittmotor: Phytron, Gröbenzell: ZSS 32.2001.2
+ PLH 12/1
Digitaloszilloskop: Nicolet, München, Modell 4094

V.4

Vakuummapparatur von Leybold Heraeus, Köln
- Doppelkreuzstück NW 150 mit 2xNW32 extra
- UHV Booster VIZ 180/1100
- Turbovac 150 mit Zeolithfalle und Drehschieberpumpe
- Massenspektrometer Q 100 mit Meßkopf QM 200
- Schiebe- und elektrische Durchführungen Nr. 88212 und 88103
- rasterbare Ionenquelle IQE 12/63 + Turbovac 50

V.5

CO₂-Laser: Edinburgh Instr. (Mütek, Herrsching): PL2
Chopper: HMS Elektronik, Leverkusen: Modell 220
Spektrometer: Optical Engineering (Oriel, Darmstadt)
Modell 16A
CW-Leistungsmesser: Coherent, Neu Isenburg, Modell CR 210
Laser Instrumentation (England) Mod. 154BT
Pyroelektrische Detektoren: Molelectron (Disc, Stamford (USA)),
Modell P 4-32

An dieser Stelle möchte ich allen danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

Herrn Prof. Dr. H. Walther für die Anregung und stetige Förderung dieser Arbeit;

Herrn Dr. W. Krieger für das Engagement, die Hilfe und Kritik während der gesamten Dauer;

Herrn Geisreiter, Herrn Horn und Herrn Schönauer für ihre wertvolle technische Unterstützung bei den Experimenten;

Frau J. Pfister für die Ausführung der Reinzeichnungen;

sowie allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe für das gute Arbeitsklima.

Lebenslauf

Name	Leander Arnold
Geburtsdatum	21.09.1955
Geburtsort	Weingarten
Familienstand	ledig
Staatsangehörigkeit	deutsch
Eltern	Gebhard Arnold und Elfriede Arnold, geb. Bermetz

Schulbildung

1962 - 1966	Grundschule in Weingarten
1966 - 1974	Gymnasium in Ravensburg

Bundeswehr	1974 - 1976
------------	-------------

Studium

1976 - 1983	Studium der Physik an der Eberhard-Karls-Universität Tübingen
13.1.1983	Diplomprüfung

Seit November 1982	Promotion am Max-Planck-Institut für Quantenoptik
--------------------	--

